

ORSAY

n° d'ordre: 2735

**UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY**

THESE

présentée

Pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES

DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY

PAR

Laurent PINARD

Ingénieur ESO

**SUJET: Etude des oxynitrures de silicium en couches minces
déposées par pulvérisation en vue d'applications optiques.**

Soutenue le 25 juin 1993 devant la commission d'examen

MM.	Guy GAUTHERIN	Président
	Claude BOCCARA	Rapporteur
	Alain BRILLET	
	Jean-Marie MACKOWSKI	
	Angus MACLEOD	Rapporteur
	Jean-Paul TERRAT	

Université Claude Bernard Lyon-1

. Président de l'Université	M. le Professeur G. FONTAINE
. 1er Vice-Président "Fédération Santé"	M. le Professeur P. ZECH
. 1er Vice-Président "Fédération Sciences"	M. le Professeur Y. LEMOIGNE
. Président du Comité de Coordination des Etudes Médicales (CCEM)	M. le Professeur P. ZECH
. Secrétaire Général	M. FLACHER

Fédération "Santé"

U.F.R. de Médecine GRANGE-BLANCHE	Directeur : Mme le Professeur H. PELLET
U.F.R. de Médecine ALEXIS-CARREL	Directeur : M. le Professeur EVREUX
U.F.R. de Médecine LYON-NORD	Directeur : M. le Professeur L.M. PATRICOT
U.F.R. de Médecine LYON-SUD	Directeur : M. le Professeur H. DEJOUR
U.F.R. de PHARMACIE	Directeur : M. le Professeur VILLARD
U.F.R. d'ODONTOLOGIE	Directeur : M. le Professeur H. MAGLOIRE
INSTITUT de TECHNIQUES de READAPTATION	Directeur : M. le Professeur M. EYSSETTE
Département de BIOLOGIE HUMAINE	Directeur : M. le Professeur P.A. BRYON
Département d'INNOVATION et de COORDINATION PEDAGOGIQUE	Directeur : M. le Professeur LLORCA

Fédération "Sciences"

INSTITUT des SCIENCES de la MATIERE (I.S.M.)	Directeur : M. le Professeur E. ELBAZ
INSTITUT des SCIENCES de l'INGENIERIE et du DEVELOPPEMENT TECHNOLOGIQUES (I.S.I.D.T.)	Directeur : M. le Professeur J. DIMNET
INSTITUT de CHIMIE et BIOLOGIE MOLECULAIRE et CELLULAIRE (I.C.B.M.C.)	Directeur : Mme A. VARAGNAT, Maître de Conférences
INSTITUT d'ANALYSE des SYSTEMES BIOLO- GIQUES et SOCIO-ECONOMIQUES (I.A.S.B.S.E.)	Directeur : M. le Professeur J.M. LEGAY
INSTITUT des SCIENCES de la TERRE, de l'OCEAN, de l'ATMOSPHERE, de l'ESPACE et de l'ENVIRONNEMENT (I.S.T.O.A.E.E.)	Directeur : M. le Professeur S. ELMI
U.F.R. des ACTIVITES PHYSIQUES et SPORTIVES (U.F.R.A.P.S.)	Directeur : M. le Professeur J. CAMY
I.U.T. - A	Directeur : M. le Professeur J. GIELLY
I.U.T. - B	Directeur : M. le Professeur J. PIVOT
Département de 1er Cycle Pluridisciplinaire Sciences	Directeur : M. P. PONCET, Maître de Conférences
Départements de 2ème Cycle :	
.. Sciences de la Vie et de la Terre	Directeur : M. le Professeur J.P. BLANCHET
.. Sciences pour l'Ingénieur	Directeur : M. le Professeur BETHOUX
.. Sciences de l'Analyse et de la Matière	Directeur : M. le Professeur VIALLE

à mes parents

à ma femme

Remerciements

Je remercie Monsieur J.R. PIZZI et Monsieur J.P. BURQ, son successeur à la direction de l'Institut de Physique Nucléaire, de m'avoir accueilli au sein de l'institut.

Je suis reconnaissant à Monsieur G. GAUTHERIN, Directeur Général des ENSAM, d'avoir accepté d'assurer la direction de ce travail.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur J.M. MACKOWSKI, responsable du Service des Matériaux Avancés, qui m'a accueilli au sein de son laboratoire ; le travail qu'il m'a proposé m'a permis d'acquérir une expérience des couches minces optiques et des moyens de les caractériser, domaines que je n'avais qu'effleurés lors de mes études d'ingénieur. Qu'il en soit sincèrement remercié.

Je suis reconnaissant à Messieurs les Professeurs C. BOCCARA de l'E.S.P.C.I. de Paris et A. MACLEOD de l'Université de Tucson en Arizona (USA) d'avoir accepté de juger ce mémoire.

Je tiens à remercier Monsieur A. BRILLET, responsable français du projet VIRGO, d'avoir bien voulu participer au jury.

Je remercie aussi Monsieur J.P. TERRAT, responsable du Service Recherche à la société HEF, d'avoir accepté de participer au jury. Cette société a de plus cofinancé ma bourse BDI ; qu'elle en soit remerciée tout spécialement.

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel du Service des Matériaux Avancés pour leur bonne humeur, leur amitié et l'aide qu'ils m'ont à tout moment manifesté : Madame R. PIGNARD qui a été souvent ma confidente et m'a parfois judicieusement ouvert les yeux sur certains problèmes grâce à son franc parler et Messieurs M. NAPOLITANO, E. VIRETON, B. CIMMA, P. GANAU qui m'ont enseigné beaucoup de leur savoir.

J'ai aussi une pensée pour les deux nouveaux arrivants au sein du service à savoir Messieurs E. DALZON et C. MICHEL, mais aussi pour Monsieur J. GUYON avec lequel j'ai passé de bons moments.

Je garderai un excellent souvenir de Dominique, Danielle, Claude, Michel, Hervé, Franck, François pour la sympathie et l'amitié qu'ils m'ont témoignées.

Je ne saurais oublier le service Documentation de l'Institut, et en particulier Monsieur M. COMBE qui a assuré la reproduction de ce mémoire ainsi que Madame A. DUCLOUX qui l'a dactylographié.

Je tiens tout particulièrement à remercier mes parents qui m'ont toujours soutenu, encouragé et prodigué de judicieux conseils comme par exemple de me lancer dans l'aventure d'une thèse ce qui n'était pas mon intention au départ.

Je suis aussi reconnaissant à mes beaux parents de m'avoir soutenu durant ces deux dernières années et d'avoir fait le voyage pour être présent lors de la soutenance.

J'ai une pensée très affectueuse pour ma femme, Nathalie, qui a toujours su trouver les mots qu'il fallait pour m'encourager.

Sommaire

INTRODUCTION

1ère PARTIE : Elaboration et caractérisations optiques et physicochimiques des couches minces d'oxynitrides de silicium déposées par pulvérisation

I - Techniques de dépôt utilisées.....	p. 1
I.1 Introduction	p. 1
I.2 Décomposition gazeuse assistée par plasma	p. 1
I.3 Pulvérisation par faisceaux d'ions (IBS ou DIBS)	p. 2
I.4 Pulvérisation radio-fréquence magnétron	p. 3
I.4.1 Principe de la pulvérisation, théorie	p. 3
I.4.2 Le bâti expérimental	p. 7
I.4.2.a Généralités	p. 7
I.4.2.b Régulation de la pression	p. 9
I.4.2.c Homogénéité axiale en épaisseur	p. 11
I.4.2.d Contrôle in-situ	p. 12
I.4.2.e Spectromètre d'émission	p. 14
II - Les moyens de caractérisation	p. 16
II.1 L'ellipsomètre	p. 16
II.1.1 Rappels de la théorie	p. 16
II.1.2 Aspect expérimental, appareillage	p. 18
II.2 Microanalyse X, R.B.S.	p. 21
II.2.1 Introduction	p. 21
II.2.2 La microanalyse X	p. 22
II.2.3 R.B.S. et ses dérivées (N.R.A., E.R.D.A.)	p. 25
II.3 Spectrophotométrie optique	p. 27
II.3.1 Dans l'infrarouge	p. 27
II.3.2 Dans l'ultraviolet, le visible et le proche I.R.	p. 29

II.4 Mesures d'absorbance par "effet mirage"	p. 30
II.5 Caractérisations mécaniques	p. 32
II.5.1 Microdureté Knoop	p. 32
II.5.2 Mesures des contraintes	p. 33
III - Les couches d'oxynitrures de silicium par pulvérisation	p. 34
III.1 Paramètres de dépôts	p. 34
III.2 Caractérisation ellipsométrique	p. 34
III.2.1 Indice des oxynitrures	p. 34
III.2.1.a Pressions partielles	p. 34
III.2.1.b Pression totale, débit	p. 40
III.2.1.c Dispersion d'indice	p. 42
III.2.2 Vitesse de dépôt	p. 44
III.2.3 Homogénéité des couches	p. 46
III.2.4 Conclusion	p. 44
III.3 Composition des oxynitrures	p. 48
III.3.1 Microanalyse X, R.B.S.	p. 48
III.3.2 Compléments d'analyse : N.R.A. et E.R.D.A.	p. 55
III.3.3 Pollution de la cible	p. 56
III.3.4 Conclusion	p. 62
III.4 Etude spectrophotométrique	p. 62
III.4.1 Infrarouge	p. 62
III.4.1.a Introduction	p. 62
III.4.1.b Résultats	p. 64
III.4.1.c Convolution des pics d'absorption	p. 69
III.4.1.d Mesures d'indice dans l'I.R.	p. 70
III.4.1.e Oxynitrures par C.V.D. plasma	p. 73
III.4.2 U.V. - visible - proche infrarouge	p. 75
III.4.2.a Introduction	p. 75
III.4.2.b Gap optique	p. 75
III.4.2.c Dispersion d'indice, gradient d'indice	p. 77
III.4.2.d Absorbance et effet des recuits	p. 80
III.4.3 Propriétés mécaniques des oxynitrures	p. 87
III.4.3.a Introduction	p. 87
III.4.3.b Dureté	p. 87
III.4.3.c Contraintes	p. 89
IV - Conclusion	p. 91

2ème PARTIE : Applications des oxynitrures aux multicouches optiques

Introduction	p. 1
I - Compléments sur les empilements multicouches optiques	p. 1
I.1 Généralités	p. 1
I.1.1 Les antireflets	p. 1
I.1.2 Les miroirs multidiélectriques	p. 5
I.1.2.a Définition	p. 5
I.1.2.b Conséquences d'erreurs faites sur les épaisseurs optiques	p. 9
I.1.2.c Miroirs large bande et multibandes	p. 11
I.1.2.d Effet de l'état de polarisation	p. 13
I.1.2.e Conclusion	p. 16
I.2 Mesures de diffusion	p. 16
I.2.1 Introduction	p. 16
I.2.2 Aspect théorique ^[108,109]	p. 17
I.2.3 Réalisation pratique, discussion	p. 22
II - Réalisations des empilements multidiélectriques	p. 27
II.1 Introduction	p. 27
II.2 Résultats de diffusion sur les monocouches d'oxynitrures	p. 28
II.3 Résultats expérimentaux sur les multicouches	p. 30
II.3.1 Spectres expérimentaux	p. 30
II.3.2 Mesures d'absorbance	p. 33
II.3.3 Mesures de diffusion	p. 39
II.3.4 Remarque	p. 43
II.4 Optimisation des pertes par diffusion et absorption	p. 44
II.4.1 Introduction	p. 44
II.4.2 Optimisation de la diffusion	p. 44
II.4.3 Optimisation de l'absorbance	p. 46
III - Conclusion	p. 50

CONCLUSION

ANNEXE 1 : Calcul de l'absorbance d'une monocouche

ANNEXE 2 : Rappels des définitions utilisées en photométrie

BIBLIOGRAPHIE

Liste des figures

1ère Partie : Elaboration et caractérisations optiques et physicochimiques des couches d'oxynitrures de silicium déposées par pulvérisation cathodique

I - Techniques de dépôt utilisées

Figure I.1 : Schéma du dispositif expérimental

Figure I.2 : Principe de la pulvérisation ionique à deux faisceaux

Figure I.3 : Pulvérisation ionique d'un solide

Figure I.4 : Structure d'un plasma maintenu entre deux électrodes planes

Figure I.5 : Principe de la pulvérisation R.F.

Figure I.6 : Mécanisme de l'effet magnétron

Figure I.7 : Exemple de cathode magnétron

Figure I.8 : Schéma de principe du bâti de dépôt

Figure I.9 : Vue de dessus du porte-substrats et des cibles

Figure I.10 : Fonctionnement de la vanne de régulation de pression (gaz = azote)

Figure I.11 : Correspondance expérimentale entre la pression et le débit d'O₂
($P_{totale} = 2.10^{-2}$ mbar, débit N₂ = 10 cc/min)

Figure I.12 : Erosion localisée de la cible en fonction de la position des aimants

Figure I.13 : Variation relative d'épaisseur par rapport au centre de la cible pris comme référence (cible de Silice)

Figure I.14 : Principe de photomètre O.M.S.

Figure I.15 : Variation de la réflexion en fonction de l'épaisseur déposée (exprimée en $\lambda_0/4$) et de l'indice ^[107]

Figure I.16 : Spectres d'émission de différents plasma

II - Les moyens de caractérisation

Figure II.1 : Schéma de principe de l'ellipsomètre

Figure II.2 : Abaque (Δ, Ψ) en fonction de l'indice et de l'épaisseur d'une couche mince transparente sur un substrat de silicium (courbes d'isoindice, épaisseur variable)

Figure II.3 : Réflexion parasite sur le substrat

Figure II.4 : Diagramme des états d'énergie

Figure II.5 : Illustration schématique de la génération d'un photon X

Figure II.6 : Spectre X obtenu avant et après suppression du bruit de fond

Figure II.7 : Spectre X d'un oxynitrure (après soustraction du bruit de fond)

Figure II.8 : Spectre R.B.S. d'un oxynitrure

Figure II.9 : Spectre N.R.A. d'un oxynitrure de silicium

Figure II.10 : Principe de l'accessoire V-W

Figure II.11 : Principe de "l'effet mirage" colinéaire

Figure II.12 : Transmission T, réflexion R et absorbance (1-R-T) de la référence de 600 à 1100 nm

Figure II.13 : Mesure des contraintes

III - Les couches d'oxynitrures de silicium par pulvérisation

Figure III.1 : Variation de l'indice à 633 nm en fonction du rapport P_{N_2}/P_{totale} (cible de Silice; $P = 900$ W; P_{totale} constante)

Figure III.2 : Variation de l'indice à 633 nm en fonction du rapport P_{O_2}/P_{totale} pour différentes puissances ($P_{totale} = 2.10^{-2}$ mbar)

Figure III.3.a : Spectres O.M.A. en fonction du temps

Figure III.3.b : Variation de l'intensité du pic N_2^+ en fonction de la pression partielle d' O_2 ($P_{totale} = 10^{-2}$ mbar, débit $N_2 = 15$ cc/min)

Figure III.4 : Variation de l'indice de SiO_x en fonction de la pression partielle P_{O_2} ($P = 200$ W, pas d'azote, P_{totale} constante)

Figure III.5 : Variation de l'indice de SiN_y en fonction du rapport P_{N_2}/P_{totale} ($P = 2000$ W, pas d'oxygène, P_{totale} constante)

Figure III.6 : Variation du seuil en fonction de la puissance (plasma Ar + N_2)

Figure III.7 : Dispersion du rapport P_{O_2}/P_{N_2} aux différentes pressions de travail (débits constants, $P = 2400$ W)

Figure III.8 : Variation de l'indice à 633 nm en fonction de la pression totale (débits constants, $P = 2400$ W, $P_{O_2}/P_{N_2} \simeq 6\%$)

Figure III.9 : Dispersion d'indice d'oxynitrures de compositions différentes ($P = 2400$ W, $P_{totale} = 2.10^{-2}$ mbar)

Figure III.10 : Lois de dispersion d'indice pour un nitrure ($N/(N+O) = 100\%$, $P = 2400$ W)

Figure III.11 : Variation de la vitesse de dépôt en fonction du rapport P_{O_2}/P_{totale} , de la puissance et de la nature du plasma ($P_{totale} = 2.10^{-2}$ mbar)

Figure III.12 : Variation de la vitesse de dépôt des nitrures en fonction du rapport P_{N_2}/P_{totale} à différentes puissances (pas d'oxygène, P_{totale} constante)

Figure III.13 : Cartographie d'indice et d'épaisseur d'un oxynitrure

Figure III.14 : Variations des proportions x et y d'oxygène et d'azote dans SiO_xN_y en fonction de l'indice à 633 nm ($P_{totale} = 2.10^{-2}$ mbar)

Figure III.15 : Variation de l'indice à 633 nm du nitrure de silicium en fonction de la proportion y d'azote dans SiN_y ($P = 2400$ W, pas d' O_2)

Figure III.16 : Comparatif des résultats obtenus par microanalyse X et R.B.S. sur les proportions d'oxygène x et d'azote y des oxynitrures SiO_xN_y

Figure III.17 : Densité des oxynitrures en fonction de l'indice à 633 nm ($P_{totale} = 2.10^{-2}$ mbar)

Figure III.18 : Pourcentage atomique d'argon contenu dans les couches d'oxynitrures en fonction du débit d'argon ($P = 2400$ W, P_{totale} constante)

Figure III.19.a : Répartition de l'oxygène, de l'azote et du silicium sur la surface de l'échantillon (bord de l'échantillon, substrat Ge)

Figure III.19.b : Profil de répartition en profondeur des ions Si^+ , SiN^+ et SiO^+ pour un tricouche oxyde-nitride-oxyde

Figure III.19.c : Définition des temps T_i et ΔT_i

Figure III.20 : Spectres O.M.A. montrant la pollution de la cible par : a) l'oxygène ; b) l'azote ; c) l'argon

Figure III.21 : Spectre infrarouge d'un oxynitride

Figure III.22 : Exemple de modes vibratoires des liaisons Si-O

Figure III.23 : Evolution de la bande d'absorption $[1300 - 600 \text{ cm}^{-1}]$ en fonction de la nature de l'oxynitride

Figure III.24 : Spectres infrarouges de nitrures de silicium cristallins

Figure III.25 : Variation de la position du pic I.R. en fonction : a) de l'indice à 633 nm ; b) de la proportion d'azote $\text{N}/(\text{N}+\text{O})$ ($P_{\text{totale}} = 2.10^{-2} \text{ mbar}$)

Figure III.26 : Variation de l'indice à 633 nm en fonction de la proportion d'azote $\text{N}/(\text{N}+\text{O})$ dans l'oxynitride : comparaison des résultats expérimentaux et de la théorie

Figure III.27 : Convolution de la bande d'absorption d'un oxynitride

Figure III.28 : Interférences dans un substrat de germanium (nota : l'incidence est en fait normale ; l'incidence oblique a pour but de rendre plus clair le schéma)

Figure III.29 : $T_{\text{max}} - T_{\text{substrat}}$ dans l'I.R. en fonction de l'indice n de la couche (substrat germanium)

Figure III.30 : Spectre I.R. d'un oxynitride élaboré par C.V.D. plasma

Figure III.31 : Spectres U.V. - visible - I.R. en transmission d'oxynitrides de silicium

Figure III.32 : Evolution du gap optique suivant la nature de l'oxynitride

- Figure III.33 :** Spectre en nombre d'onde d'un nitrure de silicium
- Figure III.34 :** Ajustement d'un spectre théorique au spectre réel d'un nitrure permettant la mesure de la dispersion d'indice (en trait plein : courbes expérimentales ; en trait pointillé : courbes simulées)
- Figure III.35 :** Facteur de réflexion d'une couche mince ($\bar{n} = 2,3$) pour différents coefficients d'inhomogénéité $\Delta n/\bar{n}$ (couche d'épaisseur optique λ_0)
- Figure III.36 :** Variation de l'absorbance en fonction de l'épaisseur et de la longueur d'onde pour : a) un nitrure ; b) un oxyde (k fixé à 5.10^{-6} , substrat silice)
- Figure III.37 :** Variation de l'absorbance des oxynitrures en fonction de P_{O_2}/P_{totale} et de λ ($P = 2400$ W, $P_{totale} = 2.10^{-2}$ mbar, épaisseur $\simeq 9500$ Å, non recuits)
- Figure III.38 :** Variation de l'absorbance en fonction de k pour différentes épaisseurs : a) nitrure à 633 nm ; b) nitrure à 1064 nm ; c) oxyde à 633 nm ; d) oxyde à 1064 nm
- Figure III.39 :** Variation du coefficient d'extinction en fonction de P_{O_2}/P_{totale} ($P = 2400$ W, $P_{totale} = 2.10^{-2}$ mbar, non recuits)
- Figure III.40 :** Influence des recuits sur l'absorbance à 633 nm ($P = 2400$ W, $P_{totale} = 2.10^{-2}$ mbar, épaisseur $\# 9500$ Å)
- Figure III.41 :** Variation du champ électrique dans une couche mince (couche de nitrure, épaisseur optique $20 \lambda/4$ à 1064 nm)
- Figure III.42 :** Sens de déformation du substrat selon le type de contrainte du film
- Figure III.43 :** Variation des contraintes mécaniques en fonction du pourcentage atomique d'oxygène de l'oxynitrure pour différentes teneurs en hydrogène (ordre croissant A, B, C, D)
- Figure III.44 :** Reproductibilité : stabilité des différents paramètres ($P_{totale} = 2.10^{-2}$ mbar, $P = 2000$ W, débits constants)
- Figure III.45 :** Stabilité des spectres d'émission d'un nitrure
- Figure III.46 :** Diagramme ternaire des oxynitrures

2ème Partie : Applications des oxynitrures aux multicouches optiques

I - Compléments sur les empilements multicouches optiques

- Figure I.1 :** Variation de la réflexion d'une monocouche d'indice n déposée sur un substrat de silice, pour différentes valeurs de n , en fonction de g ($g = \lambda_0/\lambda$; on ne tient compte que d'une face du substrat)
- Figure I.2 :** Spectre théorique en réflexion d'un antireflet obtenu à partir des oxynitrures
- Figure I.3 :** Spectre en réflexion d'un antireflet pour différents états de polarisation : a) s ; b) p ; c) $1/2(p + s)$ (incidence 45°)
- Figure I.4 :** Variation de la réflexion en fonction du nombre de doublets (empilement $(HB)^n HBB$; H : nitrure ; B : oxyde)
- Figure I.5 :** Variation de la largeur à mi-hauteur de la bande spectrale réflectrice et de la réflexion maximale en fonction de l'écart d'indice n_H/n_B (empilement $(HB)^{10} HBB$; $n_B = 1,45$)
- Figure I.6.a :** Spectre typique d'un miroir quart-d'onde ($\lambda_0 = 1064$ nm, empilement $(HB)^{10} HBB$)
- Figure I.6.b :** Modification du spectre si les couches ne sont pas rigoureusement quart-d'onde
- Figure I.7 :** Variation de l'intensité du champ électrique dans un miroir multidiélectrique (empilement $(HB)^{17} H$ à 1064 nm)
- Figure I.8 :** Spectre en réflexion d'un miroir large bande
- Figure I.9 :** Spectre d'un miroir tribande de formule $(aH bB cH bB)^{13} aH$ avec $a = 2,13$; $b = 1,13$; $c = 1,35$; H = nitrure ; B = oxyde ; substrat = silice
- Figure I.10 :** Spectre d'un miroir $(HB)^{10} HBB$ en fonction de la polarisation incidente (incidence 30° , $\lambda_{\text{référence}} = 1112$ nm d'où un centrage à 1064 nm en incidence oblique)
- Figure I.11 :** Géométrie employée pour définir la B.R.D.F. ($d\Phi_i$: flux incident ; $d\Phi_r$: flux réfléchi)
- Figure I.12.a :** Schéma de principe du diffusomètre

Figure I.12.b : Détail de la source

Figure I.12.c : Détail du montage du substrat sur la platine

Figure I.13 : B.R.D.F. d'un échantillon réflecteur ($\lambda = 1064$ nm, incidence 5° , courbe log-log)

Figure I.14 : Comparaison des signatures avec ou sans filtrage de l'air ambiant avec le bruit de fond électronique ^[109]

Figure I.15 : PSD : a) d'un miroir multidiélectrique centré à 1064 nm et b) d'un miroir métallique en fonction de la longueur d'onde

II - Réalisations des empilements multidiélectriques

Figure II.1 : Evolution de la BRDF et de la TIS (2° à 60°) selon la nature de l'oxynitrure

Figure II.2 : BRDF d'un substrat de silice avant et après dépôt [a)] et rugosités correspondantes [b)]

Figure II.3 : BRDF d'un oxynitrure à 10° et 30° d'incidence

Figure II.4 : a) : spectre en transmission d'un miroir multidiélectrique, b) : évolution du spectre a) avec un recuit thermique, c) : spectre en transmission d'un antireflet 4 couches

Figure II.5 : Variation du spectre d'un miroir déposé sur un substrat de BK7 entre le centre et le bord de l'échantillon

Figure II.6 : Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde (empilement $(HB)^{17}$ H, $k_H = 10^{-6}$, $k_B = 10^{-7}$, centrage 1064 nm, courbe simulée)

Figure II.7 : Variation de l'absorbance à 1064 nm avec le nombre de doublets (empilement $(HB)^n$ H, $k_H = k_B = 5.10^{-6}$)

Figure II.8 : Influence de la couche terminale BB sur l'absorbance d'un empilement ($k_H = 10^{-6}$, k_B variable)

Figure II.9 : Variation de l'absorbance en fonction des coefficients d'extinction k_H et k_B (empilement $(HB)^{10}$ HBB à 1064 nm)

Figure II.10 : Variation du centrage en fonction des coefficients d'extinction (empilement $(HB)^{10}$ HBB, centrage initial 1064 nm)

- Figure II.11 :** BRDF et TIS (de 2° à 85°) pour deux miroirs (HB)¹⁰ HBB réalisés d'une part à partir des oxynitrures et d'autre part à partir de $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ (incidence 5° , $\lambda = 1064 \text{ nm}$)
- Figure II.12 :** BRDF et TIS (de 2° à 85°) pour deux miroirs (HB)¹⁰ HBB : pour le premier, prépulvérisation de la cible entre chaque couche ; pour le deuxième, pas de prépulvérisation
- Figure II.13 :** BRDF et TIS (de 2° à 85°) de deux miroirs réalisés d'une part par pulvérisation R.F. magnétron et d'autre part par D.I.B.S.
- Figure II.14 :** Profil du faisceau : a) de pulvérisation, b) d'assistance
- Figure II.15 :** BRDF de deux miroirs multidiélectriques réalisés par D.I.B.S. d'une part à forte vitesse et d'autre part à faible vitesse
- Figure II.16 :** Amélioration apportée par le planétaire sur l'homogénéité en épaisseur d'un échantillon de deux pouces
- Figure II.17 :** a) BRDF de trois qualités de substrats ; b) rugosités correspondantes de ces trois substrats ($\lambda = 1064 \text{ nm}$, incidence 30°)
- Figure II.18 :** Influence du nettoyage sur la BRDF d'un substrat de silice (incidence 45° , $\lambda = 1064 \text{ nm}$)
- Figure II.19 :** Intensité du champ électrique dans un empilement n'ayant plus une structure quart-d'onde (couche haut indice colorée en noir)

Annexe 1 : Calcul de l'absorbance d'une monocouche

Figure 1 : Configuration utilisée dans le calcul

Figure 2 : Ondes présentes à une interface

Annexe 2 : Rappels des définitions utilisées en photométrie

Figure 1 : Géométrie utilisée

Résumé

Ce travail repose sur l'étude des couches minces d'oxynitrures de silicium obtenues par pulvérisation radio-fréquence magnétron réactive en vue de réaliser des multicouches optiques ayant de faibles pertes (Absorption, Diffusion).

Tout d'abord, nous avons analysé les variations des propriétés optiques et physicochimiques des couches d'oxynitrures liées aux différents paramètres du bâti de dépôt: les pressions partielles des gaz, la puissance R.F., la nature de la cible et des gaz.

Ainsi, lorsque l'on décrit toute la gamme des oxynitrures de l'oxyde au nitrure, nous avons en particulier mis en évidence l'évolution quasi linéaire de l'indice sur un domaine relativement important ainsi que la substitution rigoureuse des atomes d'oxygène par les atomes d'azote: ceci est la preuve d'un mécanisme simple de formation. De plus, grâce à des analyses par spectrophotométrie I.R., un modèle de la structure amorphe des oxynitrures a été proposé (pseudo-binaire oxyde-nitrure) et vérifié par deux méthodes d'approximation.

Enfin, une étude plus particulière de l'absorption (photothermie) et de la diffusion (difusomètre CASI) a été menée sur les couches et sur les multicouches synthétisés à partir des oxynitrures (Antireflets, Miroirs). Une comparaison avec les performances des empilements classiques d'oxydes réalisés par pulvérisation par faisceaux d'ions a pu être faite et nous avons ainsi proposé des solutions pour optimiser les deux sources de pertes.

Abstract

This work is based on the study of silicon oxynitrides thin films, deposited by R.F. magnetron sputtering, to realize low losses optical multilayers (absorption, scattering).

At first, we have analysed the variations of the optical and physicochemical properties of oxynitrides monolayers due to the deposition parameters: the gas partial pressures, the R.F. power, the target composition, the gas mixture. So, by describing the whole oxynitrides domain from the oxyde to the nitride, we have shown the linear variation of the refractive index as well as the strict substitution of oxygen atoms by nitrogen atoms: this is the proof of a simple mechanism of formation. Moreover, thanks to I.R. spectrophotometric analyses, a model of the oxynitrides amorphous structure has been proposed and confirmed by two approximation methods.

At last, we have studied more precisely the absorption (photothermal deflection) and the scattering (scatterometer CASI) levels of the monolayers and the multilayers synthesized from silicon oxynitrides (antireflective stacks, mirrors). A comparison with the optical performances of classical stacks made of oxyde, deposited by ion beam sputtering, has been made and we have proposed some solutions to decrease the two sources of losses.

Introduction

Les diélectriques en couches minces ont connu un intérêt grandissant depuis plus de vingt ans, principalement grâce à l'essor de la microélectronique. L'exemple le plus frappant est celui des oxydes et en particulier la silice (SiO_2) qui est utilisée dans un grand nombre de dispositifs de microélectronique silicium, essentiellement en tant qu'isolant (propriété importante de ces diélectriques).

Ainsi, dans les dispositifs C.M.O.S. (Complementary Metal Oxyde Semiconductor) ^[1], la silice remplit les fonctions d'isolant de grille et de champ, mais aussi d'isolant entre niveaux métalliques. Il en est de même pour les structures M.I.S. (Metal-Insulator-Semiconductor) sur composé III-V ^[2] ainsi que pour les structures M.I.M. (Metal-Insulator-Metal) ^[3].

Les oxydes sont aussi couramment employés pour encapsuler les substrats de GaAs pendant le recuit après une implantation ionique ^[4], pour masquer les impuretés de dopage lors d'une diffusion dans le semiconducteur (on ne dope ainsi que la zone du substrat choisie) mais encore pour réaliser des couches de passivation afin de protéger la structure complexe de l'environnement extérieur.

Or, il s'est avéré que, lorsque la silice est utilisée en couches très minces ($\simeq 100 \text{ \AA}$) dans les circuits intégrés V.L.S.I. (Very Large Scale Integration) ^[5], certaines limitations apparaissent dont il est difficile de s'affranchir : tendance à réagir avec le matériau constituant les électrodes de contact, faible barrière contre la diffusion des dopants et des impuretés, sensibilité accrue aux rayonnements.

Ces problèmes ont stimulé les chercheurs pour trouver de nouveaux isolants comme le nitrure de silicium (Si_3N_4). Une quantité importante de travaux ont été réalisés sur ce composé, comme le montre la bibliographie jointe.

Ce qui a valu au nitrure de silicium tout cet intérêt ^[5-8,12], c'est qu'il possède une grande constante diélectrique, une forte densité, une grande résistance aux radiations ainsi qu'une bonne stabilité thermique bien qu'il soit très contraint. Enfin, il constitue une bonne barrière à la migration des ions alcalins, à l'humidité tant redoutée ainsi qu'aux impuretés de diffusion lors des dopages.

Une nouvelle génération de dispositifs électroniques a vu le jour : les M.N.O.S. (Metal Nitride Oxide Semiconductor) où sont combinés le nitrure (Si_3N_4) et l'oxyde (SiO_2) de silicium.

Entre ces deux matériaux existe toute une famille de composés : les oxynitrures de silicium SiO_xNy . Leurs propriétés sont intermédiaires entre celles de l'oxyde et du nitrure ce

qui les rend très intéressants ^[1,9,10,11]. En effet, cela permet de réduire les principaux défauts du nitrure de silicium : un important stress mécanique ou encore un faible gap optique.

Bien que la microélectronique soit le principal domaine d'applications des oxynitrures, la mécanique ^[13] mais aussi l'optique sont, quoique plus modestes, deux autres champs d'applications intéressants. Ainsi, des optiques à gradient d'indice (GRIN) ont pu être mis au point ^[14] ; des guides d'ondes pour l'optique intégrée ont été développés ^[15]. Enfin, les références 16 et 17 mettent en évidence l'utilisation des oxynitrures pour obtenir des traitements antireflet des faces de sortie des diodes laser à semiconducteurs ; ainsi, l'influence de ces faces lors de l'utilisation des diodes dans une cavité externe est minimisée.

Le travail présenté ici s'inscrit dans les applications optiques des oxynitrures de silicium en couches minces dans le but de réaliser des empilements (miroirs R_{max} , antireflets, séparatrices) les plus parfaits possible.

Il est constitué de deux parties.

Dans la première partie, après une description détaillée de la technique et du bâti de dépôt (Pulvérisation R.F. magnétron réactive) ainsi que des moyens de caractérisation optique et physico-chimique utilisés, nous analysons de façon systématique toutes les propriétés de ces matériaux, exceptées les propriétés électriques abondamment développées par ailleurs ^[8,11] et dont la finalité ne nous concerne pas ici.

Toute la gamme des oxynitrures, de l'oxyde au nitrure, a été balayée dans le but de décrire le plus complètement possible le diagramme ternaire $[Si, O, N]$, pour avoir une idée vraiment globale de ces matériaux. Dans cette partie, les couches ont été déposées sur différents substrats (silice, silicium, germanium) selon la méthode de caractérisation utilisée.

Dans la deuxième partie, nous présenterons l'étude d'empilements multicouches obtenus à partir des oxynitrures de silicium pour estimer leurs qualités optiques ; pour cela, nous nous basons sur deux critères qui font désormais l'unanimité pour évaluer les performances de composants optiques : mesures d'absorbance et mesures de diffusion.

Ces deux points seront étudiés plus en détail au niveau théorique et expérimental. Ainsi, nous pourrions comparer ces composants ainsi réalisés à ceux obtenus par pulvérisation par faisceaux d'ions (DIBS ou Dual Ion Beam Sputtering) qui est la technique donnant à l'heure actuelle les empilements multidiélectriques les plus performants au niveau absorbance et diffusion : par exemple, elle est utilisée pour réaliser les miroirs de gyrolaser faibles pertes. La comparaison se portera enfin sur les matériaux eux-mêmes (oxynitrures ou oxydes classiques : Ta_2O_5) pour savoir lesquels sont les mieux adaptés à la synthèse de bons composants au sens de l'optique.

1ère Partie

**Elaboration et caractérisations optiques
et physicochimiques des couches
d'oxynitrures de silicium déposées
par pulvérisation cathodique**

I - Techniques de dépôts utilisées

I.1 - Introduction

De nombreuses techniques de dépôt ont été employées pour synthétiser les oxynitrures de silicium. Nous allons dans ce chapitre présenter les plus couramment utilisées et surtout celles dont nous nous sommes servis à savoir principalement la pulvérisation R.F. magnétron réactive, mais aussi la décomposition de gaz assistée par plasma et enfin la pulvérisation par faisceaux d'ions dans une moindre mesure.

Nous avons préféré synthétiser les oxynitrures par ces techniques car il a été démontré que les techniques de dépôt employant des faisceaux d'ions ou des plasmas provoquent des changements dans la texture des couches minces sous l'effet du bombardement ionique qui ont pour conséquence d'améliorer la densité, les propriétés mécaniques, la résistance à l'humidité ; enfin, les indices de réfraction sont plus élevés. Nous ne parlerons pas des techniques un peu à part telles que l'implantation ionique ^[11,18] d'atomes d'azote ou d'oxygène dans des substrats de silicium ou encore l'E.C.R. (Electron Cyclotron Resonance) plasma CVD ^[48,49].

I.2 - Décomposition gazeuse assistée par plasma

Cette technique est la plus communément utilisée pour les dépôts d'oxynitrures de silicium pour les applications en électronique, comme en témoigne le nombre important de publications ^[19-47,83,96]. Ce succès est dû à la facile mise en œuvre.

De nombreuses variantes de CVD existent : citons par exemple la P.E.C.V.D. (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) ou la P.A.C.V.D. (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition). Un schéma du bâti de dépôt que nous avons utilisé est présenté sur la *figure I.1*.

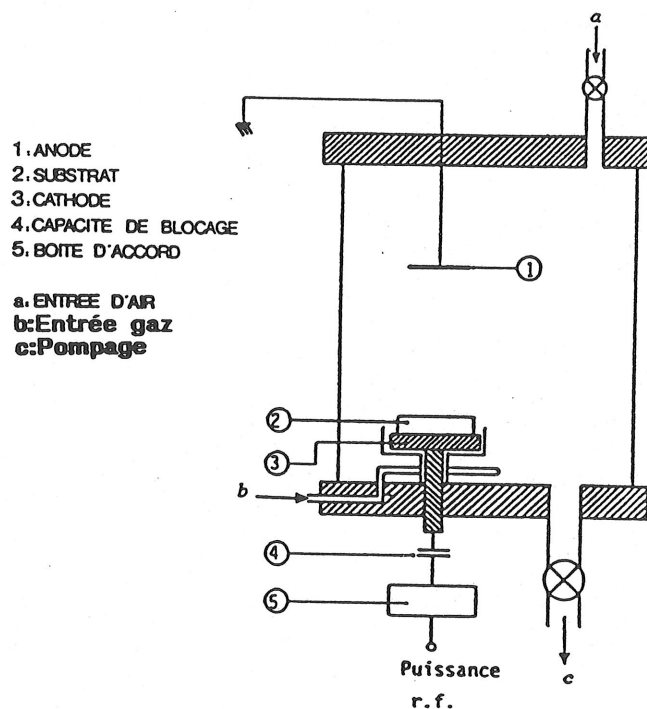


Figure I.1 : Schéma du dispositif expérimental.

Une décharge luminescente basse pression (1 à 10 mTorr) est créée dans les gaz réactifs qui sont injectés dans la chambre à vide entre l'anode (à la masse) et la cathode par un champ électrique radiofréquence (R.F. à 13,56 MHz) de faible puissance : typiquement, les couches ont été réalisées avec une densité de puissance incidente de l'ordre de $0,15 \text{ W/cm}^2$.

Les combinaisons gazeuses peuvent être très nombreuses : nous avons utilisé un mélange de $\text{SiH}_4 - \text{N}_2 - \text{O}_2$ pour les oxynitrures ^[95]. Ce mélange n'est pas le plus commun ; en effet, on préfère souvent NH_3 comme gaz porteur de l'azote et N_2O comme gaz porteur de l'oxygène ^[21-27]. Mais il s'avère que les dépôts faits à partir du mélange $\text{SiH}_4 - \text{N}_2 - \text{O}_2$ contiennent beaucoup moins d'hydrogène. Pour clore cette parenthèse, certaines expériences emploient une dilution des gaz réactifs dans un gaz inerte (Ar , He) ce qui favorise la décomposition gazeuse.

L'avantage de cette technique réside dans le fait que les couches produites sont uniformes (sur une petite surface en ce qui nous concerne) et adhérentes et ce avec des équipements simples et peu coûteux comparativement à d'autres procédés.

En contrepartie, l'utilisation de gaz toxiques, corrosifs ou explosifs est un gros désavantage. De plus, il est en général nécessaire de chauffer parfois fortement les substrats lors du dépôt (50°C à 400°C ^[33] voire parfois jusqu'à 800°C ^[35]) pour obtenir des dépôts de bonne qualité, sans trop d'hydrogène en concentration ce qui peut être critique pour certaines applications ^[20,29]. L'hydrogène restant doit être lié solidement au silicium pour ne pas s'échapper de l'oxynitride et ainsi pénétrer, pour des applications en électronique, dans les circuits sous-jacents, ce qui risquerait de les détériorer. La forte concentration d'hydrogène dans les couches est la marque des dépôts CVD (réalisés à $T < 200^\circ \text{C}$) car nous sommes toujours obligés d'utiliser un hydrure comme gaz porteur du matériau à déposer, en l'occurrence ici SiH_4 . Un nombre faible de couches d'oxynitrures a été réalisé par cette méthode car ce n'était pas le but premier de cette étude.

Néanmoins, nous avons pu mettre en évidence les différences de structure entre les couches obtenues par CVD et celles synthétisées par pulvérisation R.F., dont nous parlerons plus loin.

1.3 - Pulvérisation par faisceaux d'ions (IBS ou DIBS)

Très peu de travaux ont été publiés sur les oxynitrures élaborés par cette technique car elle est très lourde d'emploi et difficile à mettre en œuvre quoique très performante ^[8,50,51].

Dans ce paragraphe, nous allons décrire très succinctement le principe du D.I.B.S. (Dual Ion Beam Sputtering) car nous en reparlerons dans la deuxième partie plus en détail (*figure 1.2*).

La cible du matériau à déposer est bombardée par un faisceau d'ions Ar^+ monoénergétiques (1 keV) issus de la source de pulvérisation. Les espèces pulvérisées sont émises dans le demi-espace face à la cible et elles viennent se condenser sur le substrat pour former la couche mince. Le substrat, quant à lui, est soumis à un autre faisceau d'ions peu énergétiques (100 eV) qui est principalement utilisé pour augmenter la compacité des couches mais aussi pour oxyder (ions O_2^+) ou nitrurer (ions N_2^+) les atomes de la cible se condensant sur le substrat.

La cible que nous avons utilisée est une cible de silice (SiO_2) haute pureté.

De l'argon a été injecté dans la source de pulvérisation (production d' Ar^+) et de l'azote a été introduit dans la source d'assistance (production de N_2^+) pour pouvoir incorporer des

atomes d'azote dans le réseau de la silice. Afin d'augmenter cet effet, nous avons introduit de l'azote gazeux tout près du porte-substrats qui aura de fortes chances d'être ionisé par les atomes éjectés de la cible par collisions, au niveau du substrat et ainsi de migrer dans la couche d'oxynitride.

Les résultats ne furent pas exceptionnels ; diverses raisons peuvent être invoquées, en particulier la difficulté de nitrurer correctement la silice (cible).

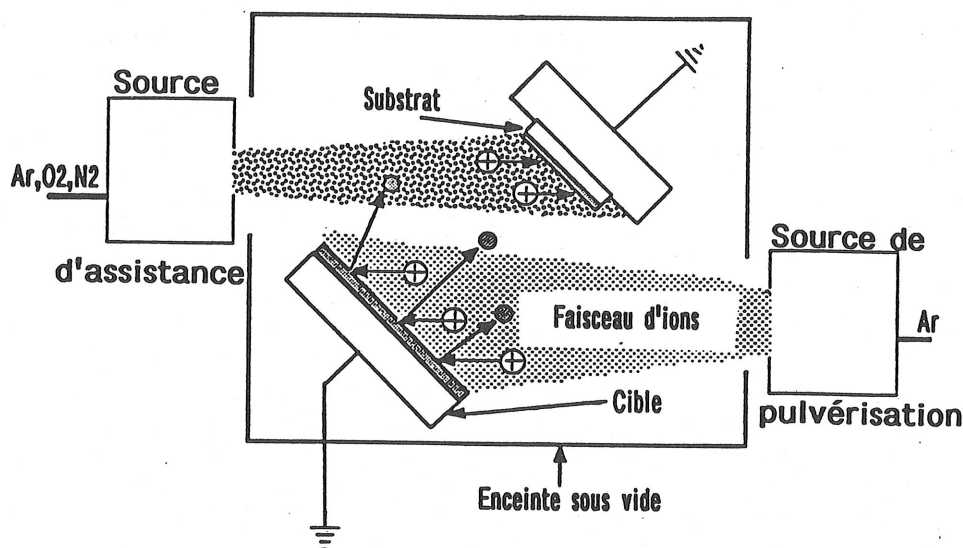


Figure I.2 - Principe de la pulvérisation ionique à deux faisceaux

I.4 - Pulvérisation radio-fréquence magnétron

I.4.1 - Principe de la pulvérisation, théorie [52,65]

Avant d'aborder le principe de la pulvérisation R.F. magnétron réactive, faisons un bref rappel du mécanisme physique de la pulvérisation et de la structure d'un plasma.

• Pulvérisation

L'éjection d'atomes d'un solide est un effet purement mécanique dû aux chocs des ions positifs incidents avec le matériau que l'on veut déposer, qui constitue en outre la cathode : on peut considérer cela comme un sablage à l'échelle atomique.

On communique aux atomes ou parfois aux molécules de la cible une énergie par transfert de quantité de mouvement de l'ion incident. Le processus étant purement mécanique, la cible s'échauffe du fait du bombardement ionique ce qui oblige à la refroidir en permanence car une forte proportion de l'énergie des ions se transforme en chaleur.

Lors du bombardement ionique, beaucoup de choses peuvent se passer (figure I.3) :

- les ions incidents peuvent être rétrodiffusés.
- les ions peuvent s'implanter dans la cible en déplaçant les atomes du réseau cristallin (phénomène de pollution de la cible).
- les atomes ou les molécules de la cible sont éjectés : ils sont très majoritairement neutres.

- d'autres phénomènes annexes au processus principal de pulvérisation existent comme l'émission de rayons X, de photons (très utiles pour l'analyse avec le spectromètre d'émission), d'électrons secondaires (très utiles pour la pulvérisation magnétron).

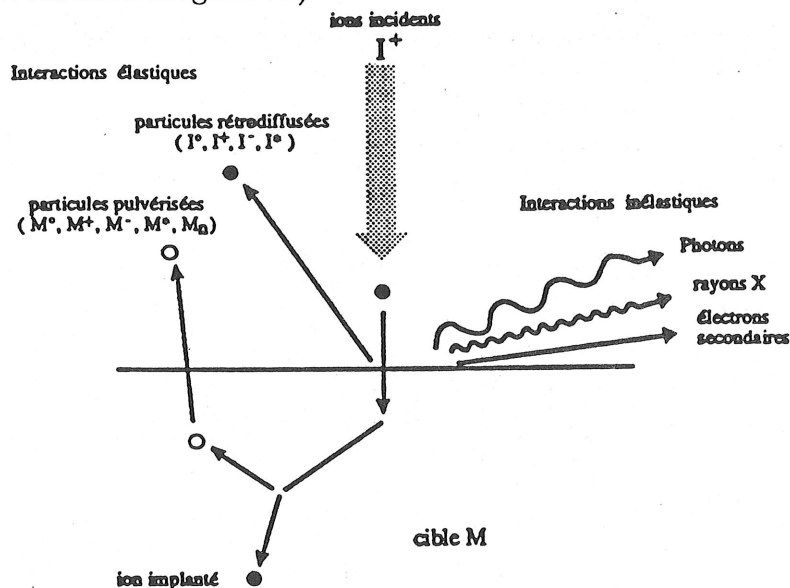


Figure 1.3 : Pulvérisation ionique d'un solide [8].

Du point de vue énergétique, les particules pulvérisées ont une énergie moyenne de 1 à 10 eV ; mais une quantité non négligeable d'atomes est expulsée avec une énergie bien supérieure à 10 eV : elles sont donc capables de pulvériser le substrat ou la couche mince pendant le dépôt ce qui n'est pas très souhaitable pour certaines applications.

Venons en maintenant à la description et au fonctionnement de la pulvérisation R.F. magnétron.

• Décharge lumineuse

On crée une décharge lumineuse (ou plasma) basse pression (inférieure à 10^{-1} mbar) dans un mélange gazeux entre deux électrodes : la cathode (cible) polarisée négativement et l'anode reliée en général à la masse sauf pour certaines applications ("Bias Sputtering").

Le phénomène d'ionisation des gaz est le processus physique par lequel un gaz, isolant au départ, devient conducteur. Le gaz contient toujours quelques électrons libres provenant de l'ionisation par les rayons ultraviolets ou cosmiques ambiants.

Lorsque l'on applique le champ électrique entre les deux électrodes, ces électrons sont accélérés et vont rencontrer des molécules de gaz et ainsi les ioniser par chocs : c'est l'amorçage de la décharge.

Ces ions chargés positivement vont être attirés par la cathode d'où ils vont expulser des atomes et des électrons. Ces derniers vont eux aussi être accélérés par le champ électrique et vont à nouveau ioniser d'autres molécules de gaz. Cette réaction en chaîne va s'amplifier jusqu'à un état d'équilibre où les neutralisations compensent les ionisations si la pression du gaz répond aux conditions de la loi de Paschen (électroneutralité dans le plasma).

La décharge lumineuse étant établie entre les deux électrodes, la *figure I.4* présente une coupe du plasma le long de l'axe anode-cathode.

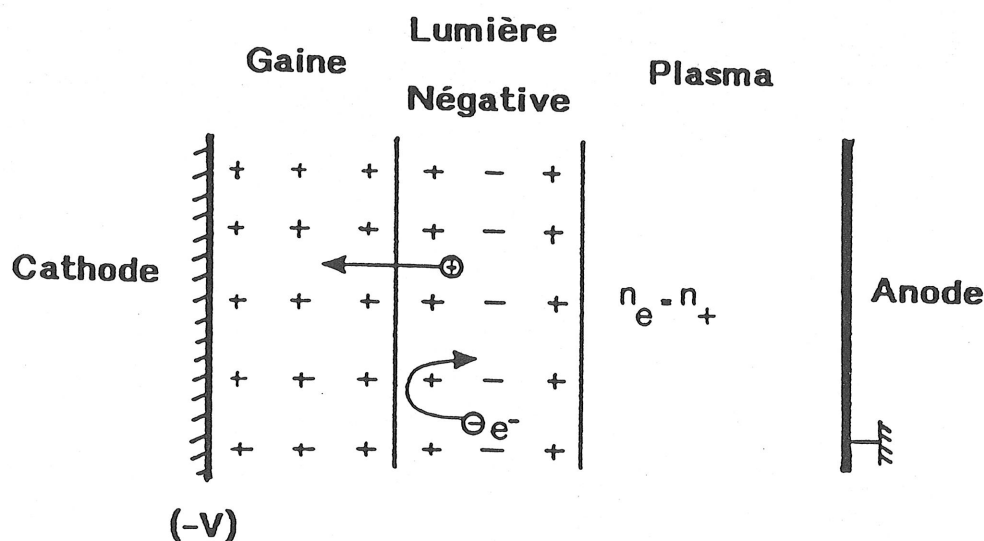


Figure I.4 : Structure d'un plasma maintenu entre deux électrodes planes.

On peut y déterminer plusieurs domaines :

- la gaine cathodique ou "espace noir" : c'est là que se produit l'ionisation du gaz. Cette partie est presque exclusivement peuplée d'ions fortement accélérés vers la cathode. Il existe un "espace noir" proche de l'anode mais il est presque négligeable car d'épaisseur très faible.
- la zone dite de "lumière négative" : c'est une couche de gaz très lumineuse dans laquelle les électrons secondaires engendrés en très grand nombre dans la gaine excitent et ionisent les molécules du gaz ambiant. Ainsi, la densité ionique dans cet espace est dix à cent fois supérieure à celle du plasma. Enfin, dans cette zone, les ions positifs et les électrons prennent des directions différentes.
- le cœur du plasma où règne l'électroneutralité.

L'épaisseur de la gaine cathodique fixe une limite inférieure pour la distance cible-substrat (cathode-anode) en-dessous de laquelle il sera impossible d'amorcer un plasma stable car les électrons émis par la cathode parcourent une distance insuffisante pour créer un nombre suffisant d'ions et d'électrons. Cette distance dépend de la pression et de la tension cible. En pratique, elle varie entre 0,5 mm et 6-7 cm.

• Pulvérisation R.F. magnétron

Ce procédé utilisant des tensions alternatives radio-fréquence (R.F.) est apparu quand on a voulu pulvériser des matériaux diélectriques car ils ne peuvent pas écouler les charges électriques apportées sur la cible par les ions positifs.

Le plasma contenant autant d'ions que d'électrons, la polarisation alternative de la cible fait que, pendant l'alternance négative, la cathode attire les ions positifs qui la pulvérisent en la chargeant aussi positivement. Pendant l'alternance positive, elle attire les électrons qui la déchargent (*figure I.5*).

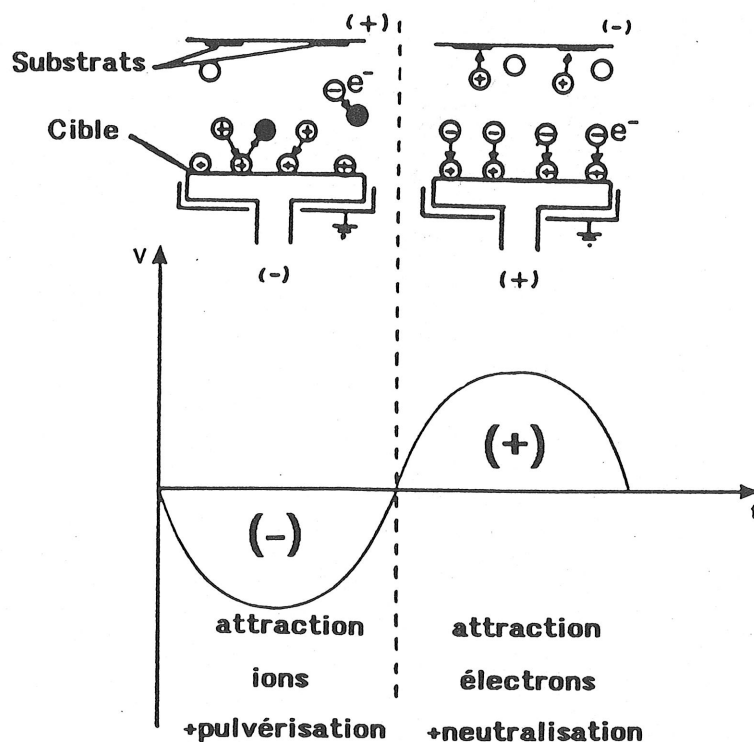


Figure I.5 : Principe de la pulvérisation R.F.

Pour que ce procédé fonctionne convenablement, il faut que la fréquence R.F. soit supérieure à 1 kHz : dans la pratique, on choisit 13,56 MHz (ou ses harmoniques), seule fréquence autorisée en radiocommunication.

Le générateur R.F. est adapté en impédance avec le système de pulvérisation Plasma-Cible-Connexions (équivalent à un circuit R-L-C) par l'intermédiaire d'une capacité sous vide, en série avec la cible.

Cette configuration entraîne la création d'un potentiel négatif pulsé sur la cathode dont la valeur moyenne est appelée "potentiel d'autopolarisation" [53].

En superposant au champ électrique R.F. \vec{E} un champ magnétique \vec{B} , créé par des aimants permanents situés sous la cathode, perpendiculaire à \vec{E} ou aussi parallèle à la cible et très près de celle-ci (figure I.6), les trajectoires des électrons secondaires s'enroulent autour des lignes de champ magnétique. Ils sont ainsi confinés au voisinage de la cathode (gaine cathodique) ce qui augmente d'autant leur probabilité d'ioniser les molécules de gaz présentes dans cette zone.

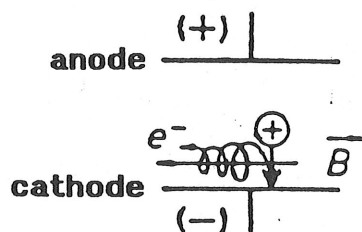


Figure I.6 : Mécanisme de l'effet magnétron.

L'efficacité d'ionisation des électrons secondaires est accrue du fait de l'allongement de leur trajectoire. Cela a pour effet d'augmenter de manière importante la vitesse de dépôt : le facteur multiplicatif est de l'ordre de 50. La *figure I.7* montre l'exemple d'une cible magnétron circulaire plane : on distingue la cathode cible, les aimants placés sous cette dernière ainsi que les lignes de champ créées par les aimants permanents. Le tout est bien entendu refroidi par un circuit d'eau (échauffement dû au bombardement ionique accru). C'est avec ce type de cible que nous avons travaillé.

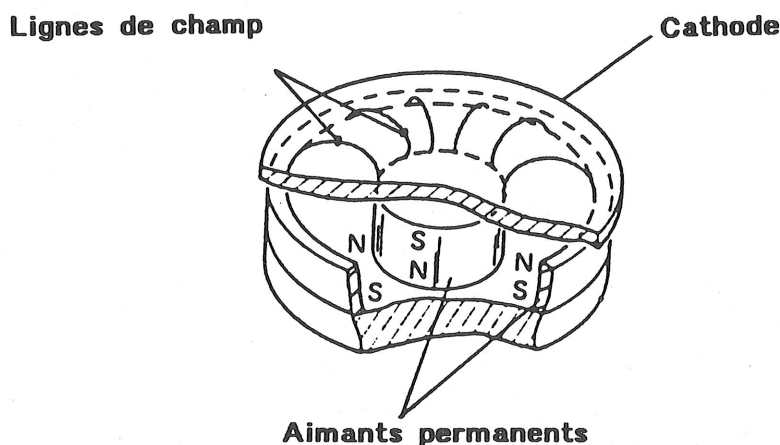


Figure I.7 : Exemple de cathode magnétron

I.4.2 - Le bâti expérimental

I.4.2.a - Généralités

Le bâti de dépôt que nous avons utilisé pour la synthèse des oxynitrides de silicium par pulvérisation R.F. magnétron est un bâti de marque Leybold modèle Z 550, légèrement modifié par rapport à la version de base. Un schéma de principe est présenté sur les *figures I.8* et *I.9*.

- La chambre à vide a une forme cylindrique (hauteur 13 cm, diamètre 59 cm). Le pompage primaire est réalisé par une pompe à palettes Alcatel (vide limite 6.10^{-2} mbar). Pour le pompage secondaire, on utilise une pompe turbomoléculaire Leybold (vide limite 10^{-7} mbar). Au niveau du pompage secondaire, nous disposons également d'un piège à azote liquide situé juste au-dessus de la pompe turbo : il nous est d'une grande utilité pour obtenir un vide parfaitement propre (sans traces de vapeur d'eau) mais aussi pour diminuer le temps de pompage nécessaire pour atteindre le vide limite (facteur 2). Pour l'étude des oxynitrides, nous avons mis en place une vanne de régulation de pression décrite plus loin.

- Le bâti est équipé au maximum de trois cibles magnétron de diamètre 20 cm placées à 120° les unes des autres.

Pour notre étude, nous nous sommes servis seulement de deux cibles :

- une cible de silice (SiO_2 pureté 99,9999 %)
- une cible de silicium (Si pureté 99,9999 %)

La littérature sur les oxynitrides ne fait pas état d'expériences faites à partir d'une cible

de silice ; nous avons entrepris cette étude mais elle a tourné rapidement court comme nous le verrons dans les paragraphes suivants.

Le silicium est le matériau utilisé dans la majorité des cas [13,54-64,94] pour obtenir les oxynitrures par pulvérisation bien que certains [66] emploient des cibles de nitrure de silicium (Si_3N_4). Nous n'avons pas voulu nous servir de ce matériau car sa pureté est en général bien moins bonne (présence de polluants plus nombreux en concentration), ce qui nuirait grandement à la qualité optique des couches.

les cibles sont refroidies par une circulation d'eau ; la puissance R.F. est délivrée par un générateur R.F. (2,5 kW) qui est couplé au bâti à travers deux capacités sous vide.

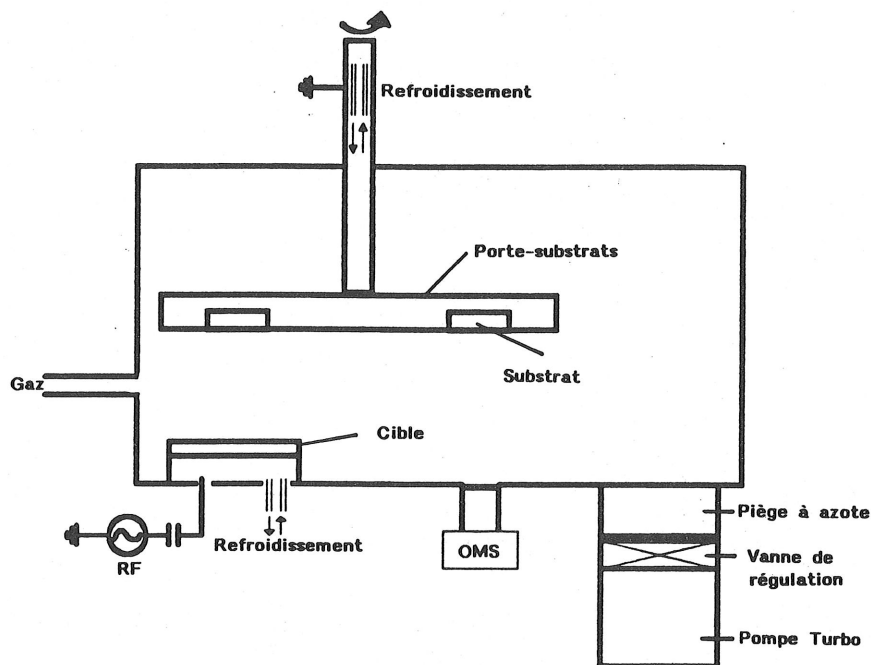


Figure I.8 : Schéma de principe du bâti de dépôt.

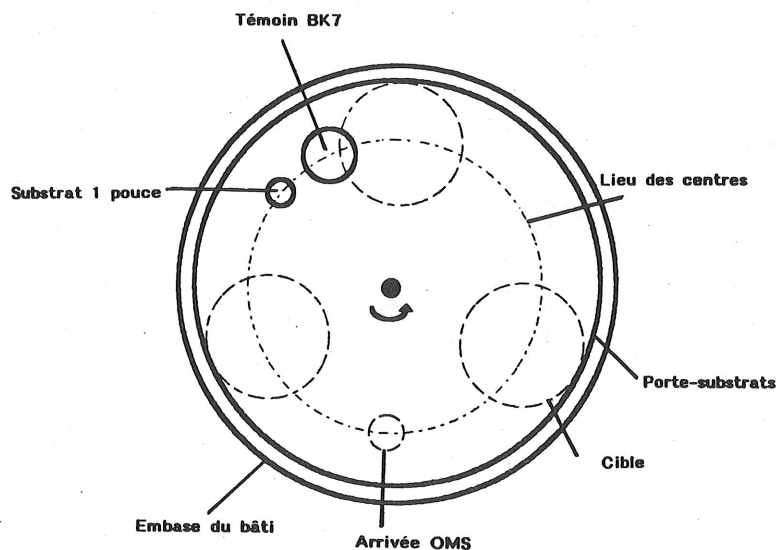


Figure I.9 : Vue de dessus du porte-substrats et des cibles.

- Le porte-substrats est situé à 4 cm au-dessus des cibles, respectant ainsi la distance minimale cible-substrat imposée par l'épaisseur de la gaine cathodique.

Il est lui aussi refroidi par eau ($T < 40^{\circ} \text{C}$) et relié à la masse. Sa vitesse de rotation est de 12 tours/min ; ainsi, du fait de cette vitesse et de différents caches présents au-dessus des cibles (ils ont été calculés pour homogénéiser le plasma), les substrats ne voient la cible que durant 1/8ème du temps effectif de dépôt.

L'avantage de ce bâti et de la technique de dépôt est que nous pouvons travailler à température ambiante.

Le porte-substrats peut contenir jusqu'à 8 substrats de un pouce de diamètre et un témoin de BK7 (carré 5 cm \times 5 cm) nécessaire à l'utilisation de notre unique moyen de contrôle in-situ : l'O.M.S. (Optical Measurement System) que nous allons décrire ci-dessous.

Les centres des trois cibles et de tous les substrats sont sur la même circonférence (*figure I.9*) ce qui minimise les problèmes d'inhomogénéité en épaisseur.

La configuration cibles en bas, substrats en haut n'est pas d'origine ; elle a été demandée expressément au constructeur afin d'éliminer une contamination par d'éventuelles poussières, présentes dans le bâti, et pouvant tomber sur les substrats.

Ce genre de grosses particules sont à l'origine d'une augmentation de la diffusion des couches mais elles constituent aussi des amorces d'arrachage des couches minces car cela provoque localement de fortes contraintes.

- Enfin, les gaz utilisés sont :

- l'argon (pureté N60) comme gaz porteur, qui pulvérise majoritairement la cible.
- l'azote et l'oxygène (pureté N60) comme agents nitrurant et oxydant du silicium.

L'entrée de chaque gaz dans le bâti est contrôlée par un R.D.M. (Régulateur de Débit Massique) qui régule le débit gazeux pour se conformer à tout instant à la consigne fixée au départ. Ces débits peuvent varier de 0 à 100 cc/min.

La pression de travail est contrôlée par une jauge à ionisation Leybold (ionvac 110).

I.4.2.b - Régulation de la pression

Une régulation de la pression est indispensable pour obtenir une bonne reproductibilité des conditions opératoires et des couches obtenues. C'est dans cette optique que nous avons installé sur notre bâti une vanne à conductance variable VARI-Q de marque Comptech.

Elle est couplée à un contrôleur, lui-même piloté par les informations fournies par la jauge à ionisation. La pression désirée est fixée sur le contrôleur ; ce dernier compare en temps réel la consigne de pression à la pression réelle donnée par la jauge. Grâce à un servo-moteur, il module la position de la vanne pour maintenir la pression désirée tout au long de l'expérience.

Nous avons évalué la précision et l'efficacité de ce moyen de régulation pour voir si elle était compatible avec les tolérances requises sur les pressions partielles d'oxygène et d'azote (voir paragraphe III) pour la synthèse des oxynitrides.

Tout d'abord, il faut mentionner que l'erreur commise par rapport à la consigne de départ est inférieure à 0,1% ce qui est remarquable. Cette vanne permet de balayer plusieurs

décades de pression à partir d'une seule consigne, en changeant uniquement le débit gazeux (*figure I.10*). Ainsi, par exemple, avec la consigne 2, on peut avoir une pression de $2 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-3}$ ou $2 \cdot 10^{-2}$ mbar selon le débit en cc/min. Nous avons constaté un fonctionnement parfaitement linéaire de cette vanne et c'est cela le plus important (*figure I.11*) : la pression partielle augmente linéairement quand le débit augmente (pression totale constante). Cette constatation est vraie quelle que soit la nature du gaz. Tout la chaîne de régulation (débit, pression) est donc parfaitement stable et linéaire.

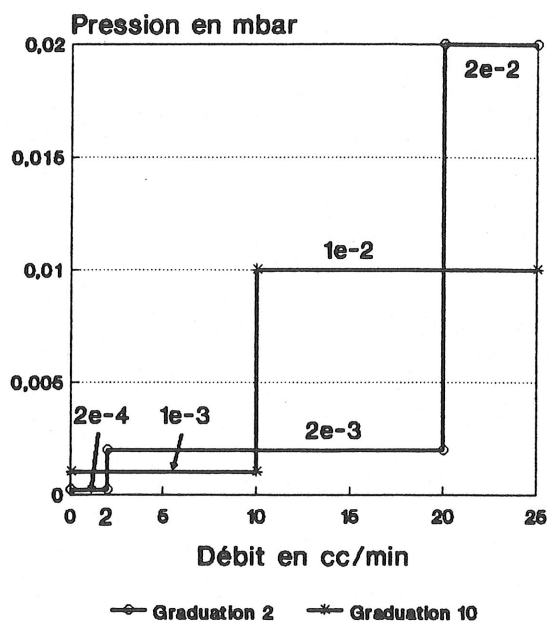


Figure I.10 : Fonctionnement de la vanne de régulation de pression (gaz = azote).

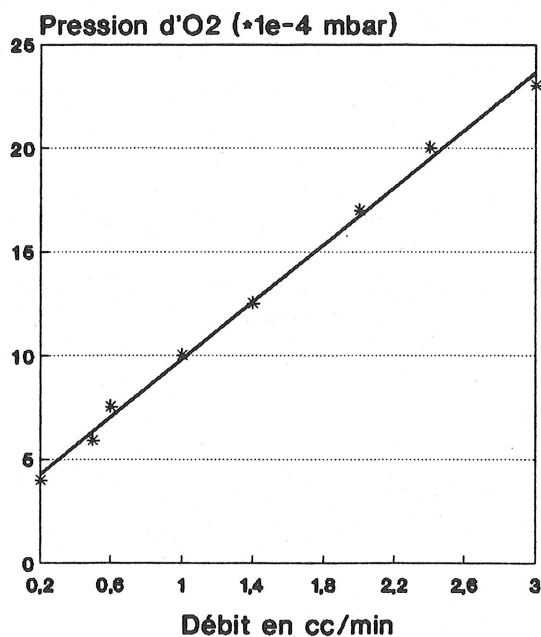


Figure I.11 : Correspondance expérimentale entre la pression et le débit d' O_2 .

($P_{totale} = 2 \cdot 10^{-2}$ mbar, débit $N_2 = 10$ cc/min).

Par conséquent, grâce à cette vanne, nous allons pouvoir nous placer dans différentes configurations pour étudier les oxynitrides :

- 1 - à P_{totale} constante, augmentation des débits gazeux en conservant constantes les pressions partielles.
- 2 - à débits constants, augmentation de P_{totale} (les rapports de pressions partielles restent eux aussi constants). Le balayage de la pression totale a été fait de 4.10^{-3} mbar (limite de décrochage du plasma dans le bâti : loi de Paschen) à 6.10^{-2} mbar.
- 3 - à P_{totale} constante, variation d'un débit, les autres restant constants. Cette configuration va nous servir à balayer le domaine des oxynitrides.
- 4 - tout reste constant (pressions, débits) pour essayer de reproduire le même matériau. Le problème de la reproductibilité sera abordé ultérieurement.

I.4.2.c - Homogénéité axiale en épaisseur

Une cathode magnétron plane et circulaire n'est pas une source de matière uniforme car, en effet, les atomes pulvérisés proviennent de certaines régions de la cible où la densité du plasma est élevée. Ces régions dépendent de l'endroit où se trouve les aimants permanents sous la cible. Ainsi, l'érosion de la cathode n'est pas uniforme comme l'illustre sur la *figure I.12*.

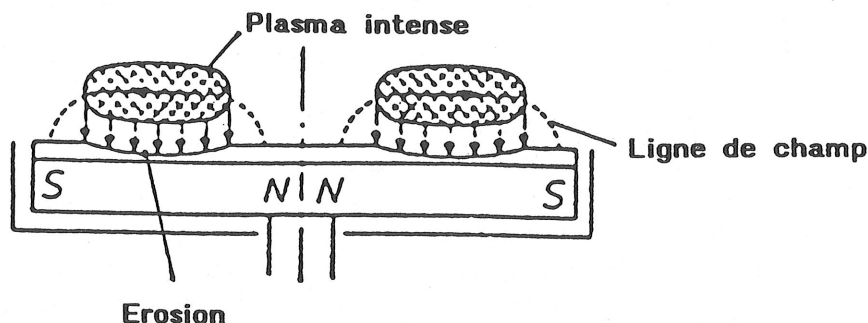


Figure I.12 : Erosion localisée de la cible en fonction de la position des aimants.

Pour résoudre ce problème, il y a deux solutions :

- la première consiste à réaliser un mouvement approprié des substrats : le plus communément utilisé est le mouvement planétaire (substrats tournants sur eux-mêmes). Dans la configuration actuelle du bâti, il nous est impossible de mettre en œuvre un tel mouvement ; les substrats sont donc fixes sur le porte-substrats.
- la deuxième solution est d'ajuster la géométrie de la cathode pour homogénéiser le plus possible la distribution en épaisseur sur le porte-substrats. Pour cela, il suffit de disposer au-dessus des cibles (1 cm) des masques de forme très complexe.

Ceci garantit, sur une plage de travail de 100 mm, une erreur inférieure à 5% ce qui est tout à fait suffisant puisque nous traitons des substrats de un pouce de diamètre.

Nous avons vérifié ces résultats théoriques en réalisant deux dépôts : l'un sans cache sur la cible de silice, l'autre avec le cache (*figure I.13*).

Certains problèmes peuvent apparaître si l'on veut déposer des couches quart d'onde (épaisseur optique = $\lambda/4$) pour l'infrarouge (1064 nm par exemple) car les détecteurs et le monochromateur utilisés fonctionnent dans le visible (400 - 800 nm). L'astuce consiste à déposer une couche demi-onde pour une longueur d'onde du visible en tenant compte de la dispersion d'indice du matériau qui est connue.

Exemple :

$$\text{à } \lambda_o = 1064 \text{ nm} \quad \lambda_o/4 = n(\lambda_o) e$$

$$\text{à } \lambda \in [400, 800 \text{ nm}] \quad 2\lambda/4 = n(\lambda) e$$

C'est ainsi que nous avons pu réaliser des empilements de couches quart-d'onde à 1064 nm avec les oxynitrides.

Pour des matériaux inconnus, il est aussi possible avec cet appareil de déterminer la dispersion d'indice en mesurant pour différentes longueurs d'onde l'amplitude de la variation de la réflexion entre un maxima et un minima (*figure I.15*).

I.4.2.e - Spectromètre d'émission

Comme nous l'avons vu précédemment, un plasma est une décharge luminescente, électriquement neutre, contenant des ions dont la nature dépend des gaz injectés dans le bâti, mais aussi des atomes ou molécules à l'état fondamental provenant de la cible pulvérisée.

Grâce à notre analyseur de plasma O.M.A. (Optical Multichannel Analyser) de marque EGG, nous pouvons détecter les raies d'émission de tous les éléments contenus dans le plasma et ainsi constater si le dépôt se déroule normalement.

Le système comporte un spectrographe digital à trois réseaux :

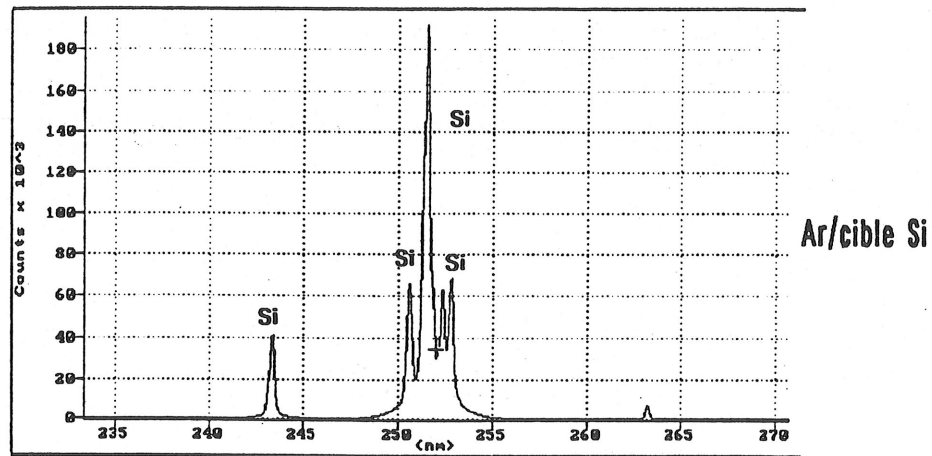
- un réseau à 150 traits/mm, blazé à 500 nm nous permettant une analyse plus grossière du plasma (sur 300 nm).
- deux réseaux à 1200 traits/mm, blazés respectivement à 240 nm et 500 nm pour une analyse plus fine (sur 30 nm) dans l'ultraviolet et dans le proche infrarouge.

L'émission du plasma est transmise à travers le hublot U.V. du bâti par l'intermédiaire d'une fibre optique U.V. de grande ouverture numérique vers le détecteur amplifié.

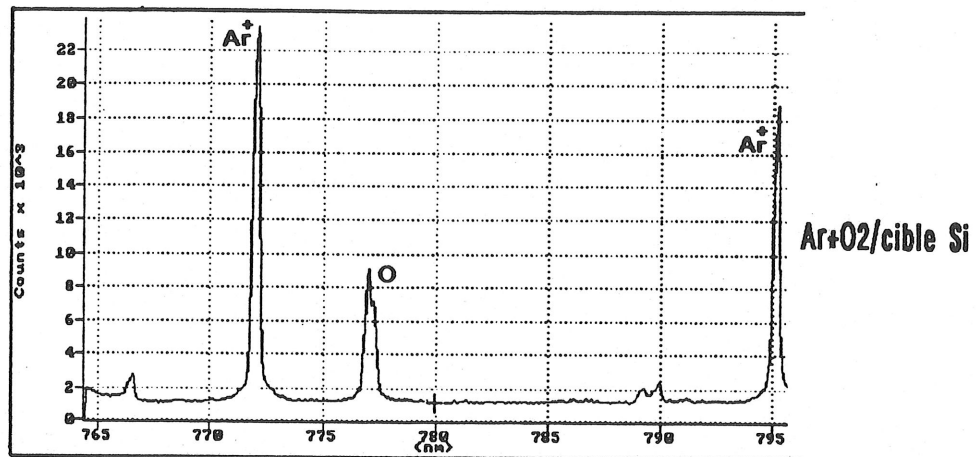
La *figure I.16* donne les exemples de trois spectres typiques que nous avons obtenus lors de la synthèse d'oxynitrides de silicium. On note les pics caractéristiques des différents gaz utilisés (Ar , N_2 , O_2) ainsi que ceux du matériau cible (silicium).

L'étude de l'évolution de ces pics lors d'une expérience peut nous renseigner sur différents phénomènes (reproductibilité, structure des couches, pollution des cibles...) comme nous le verrons par la suite. Il est à noter que les pics liés à la présence d'azote dans le plasma ont le gros inconvénient d'avoir une largeur à mi-hauteur importante par rapport aux autres ainsi qu'une grande intensité (facteur parfois égal à 100 entre les pics N_2^+ et les pics d' Ar^+ et d' O^+). En plus, ils sont très nombreux et ce sur tout le domaine de longueur d'onde que nous avons exploré (170-1100 nm).

1)



2)



3)

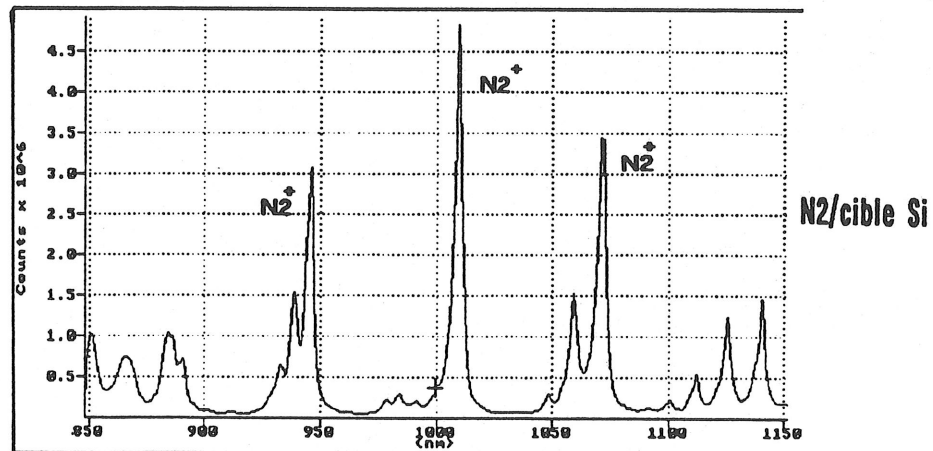


Figure I.16 : Spectres d'émission de différents plasma.

Ceci est très gênant car tout phénomène de faible intensité se passant dans le plasma est masqué. Ainsi, il devient difficile de détecter par exemple d'éventuelles raies d'émission des liaisons $Si - O$ ou $Si - N$, ou même encore $N - Si - O$ ce qui nous renseignerait sur le mode de formation et sur la structure des oxynitrures.

Les ions que nous avons détectés étaient uniquement des ions une fois chargés ce qui est rassurant car si des ions plusieurs fois ionisés étaient présents dans le plasma, ce serait le signe d'un mauvais fonctionnement de ce dernier, engendrant ainsi des couches de mauvaise qualité.

Enfin, nous avons essayé de voir si le plasma proche de la cible et celui proche des substrats présentaient des différences notables. Il s'est avéré que non, surtout du fait de la faible distance cible-substrat. Ainsi, nous n'avons pas pu confirmer ou infirmer les hypothèses faites par différents auteurs ^[63,64] sur le lieu de formation de l'oxynitride (cible ou substrat).

II - Les moyens de caractérisation

II.1 - L'ellipsomètre

II.1.1 - Rappels de la théorie

L'ellipsométrie est une méthode optique d'analyse basée sur la mesure d'un changement dans l'état de polarisation d'une lumière incidente préalablement polarisée après une réflexion sur une surface, en l'occurrence une couche mince déposée sur un substrat.

La détermination de ce changement permet d'obtenir l'épaisseur et les propriétés optiques de la couche (indice de réfraction n , coefficient d'extinction k).

Rappelons brièvement la théorie de l'ellipsométrie.

La lumière monochromatique est d'après Maxwell une onde électromagnétique, c'est-à-dire qu'elle est due aux oscillations d'un champ électrique \vec{E} et d'un champ magnétique \vec{B} , ces vecteurs formant un trièdre trirectangle direct avec la direction de propagation z . En résolvant les équations de Maxwell, on obtient un champ \vec{E} se propageant suivant la direction z sous la forme :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - Kz + \varphi)}$$

où :

- ω est la pulsation de l'onde
- K est le vecteur d'onde défini par $K = \frac{2\pi}{\lambda}$ (λ = longueur d'onde)
- φ est la phase de l'onde.

L'amplitude complexe du champ électrique est donc :

$$\epsilon_0 = |\vec{E}_0| e^{i\varphi} \quad (II.1)$$

avec $|\vec{E}_0|$: amplitude réelle du champ.

Le plan d'incidence est défini par la direction du faisceau incident et la normale à la surface que vient frapper le faisceau. Bien entendu, le faisceau réfléchi fait lui aussi partie de ce plan.

Ainsi, les champs électriques des faisceaux incident et réfléchi peuvent chacun être représentés par deux composantes orthogonales, linéairement polarisés :

- la première appelée “ p ”, avec son vecteur champ électrique \vec{E}_p parallèle au plan d’incidence.
- la deuxième appelée “ s ”, avec son vecteur champ électrique \vec{E}_s perpendiculaire au plan d’incidence.

Les deux composantes p et s ont en général des amplitudes et des phases différentes. L’état de polarisation du faisceau est déterminé par les amplitudes relatives des composantes p et s mais aussi par la différence de phase entre les deux ondes.

Ainsi, par exemple, si la différence de phase est de 0° ou 180° , le faisceau est polarisé rectilignement. Toute autre valeur de la différence de phase entraîne une polarisation elliptique (si les amplitudes sont différentes ; sinon, on a une polarisation circulaire).

Quand un faisceau collimaté de lumière polarisée et monochromatique est réfléchi par une surface, il se produit dans la majorité des cas des changements d’amplitude et de phase entre les composantes p et s du champ. Ces changements déterminent deux angles Δ (Delta) et Ψ (Psi) que nous allons définir ci-après.

On définit les coefficients de réflexion complexes r_p et r_s des deux composantes p et s du champ électrique :

$$r_p = \frac{\epsilon'_p}{\epsilon_p} \quad \text{et} \quad r_s = \frac{\epsilon'_s}{\epsilon_s} \quad (II.2)$$

où :

- ϵ'_p et ϵ'_s sont les amplitudes complexes instantanées des composantes p et s réfléchies
- ϵ_p et ϵ_s sont les amplitudes complexes instantanées des composantes p et s incidentes.

A partir de l’équation (II.1), (II.2) s’écrit aussi :

$$r_p = \frac{|\vec{E}'_p| e^{i\varphi'_p}}{|\vec{E}_p| e^{i\varphi_p}} \quad \text{et} \quad r_s = \frac{|\vec{E}'_s| e^{i\varphi'_s}}{|\vec{E}_s| e^{i\varphi_s}}$$

qui se simplifie pour donner :

$$r_p = \frac{|\vec{E}'_p|}{|\vec{E}_p|} e^{i(\varphi'_p - \varphi_p)} \quad \text{et} \quad r_s = \frac{|\vec{E}'_s|}{|\vec{E}_s|} e^{i(\varphi'_s - \varphi_s)} \quad (II.3)$$

r_p et r_s ne sont pas séparément mesurables ; par contre, leur rapport ρ peut être mesuré par ellipsométrie. Il est défini par :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} \quad (II.4)$$

En remplaçant les équations (II.3) dans l'expression (II.4), on obtient :

$$\rho = \frac{|\vec{E}'_p| |\vec{E}_s|}{|\vec{E}_p| |\vec{E}'_s|} e^{i[(\varphi'_p - \varphi'_s) - (\varphi_p - \varphi_s)]} \quad (II.5)$$

En posant :

$$\tan \Psi_i = \frac{|\vec{E}_p|}{|\vec{E}_s|} \quad \text{et} \quad \tan \Psi_r = \frac{|\vec{E}'_p|}{|\vec{E}'_s|}$$

$$\Delta_i = \varphi_p - \varphi_s \quad \text{et} \quad \Delta_r = \varphi'_p - \varphi'_s$$

où "r" signifie réfléchi et "i" signifie incident.

On obtient finalement pour le rapport ρ :

$$\rho = \frac{\tan \Psi_r}{\tan \Psi_i} e^{i(\Delta_r - \Delta_i)} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (II.6)$$

L'équation II.6 est l'équation de base de l'ellipsométrie. Ψ peut varier de 0° à 90° et Δ de 0° à 360° . En mesurant Δ et Ψ , on détermine les coefficients r_p et r_s qui sont fonction de la nature de la couche (n, e, k) et de la nature du substrat (n_s, k_s). La très grande sensibilité de cette méthode vient du fait que l'on détecte des variations d'états de polarisation et non des variations d'intensité après réflexion ce qui garantit la précision de la mesure même si la source fluctue.

II.1.2 - Aspect expérimental, appareillage

L'ellipsomètre dont nous disposons au laboratoire est un ellipsomètre automatique à extinction (Rudolph Auto El III). Il est monolongueur d'onde (laser He-Ne 632,8 nm) (Figure II.1).

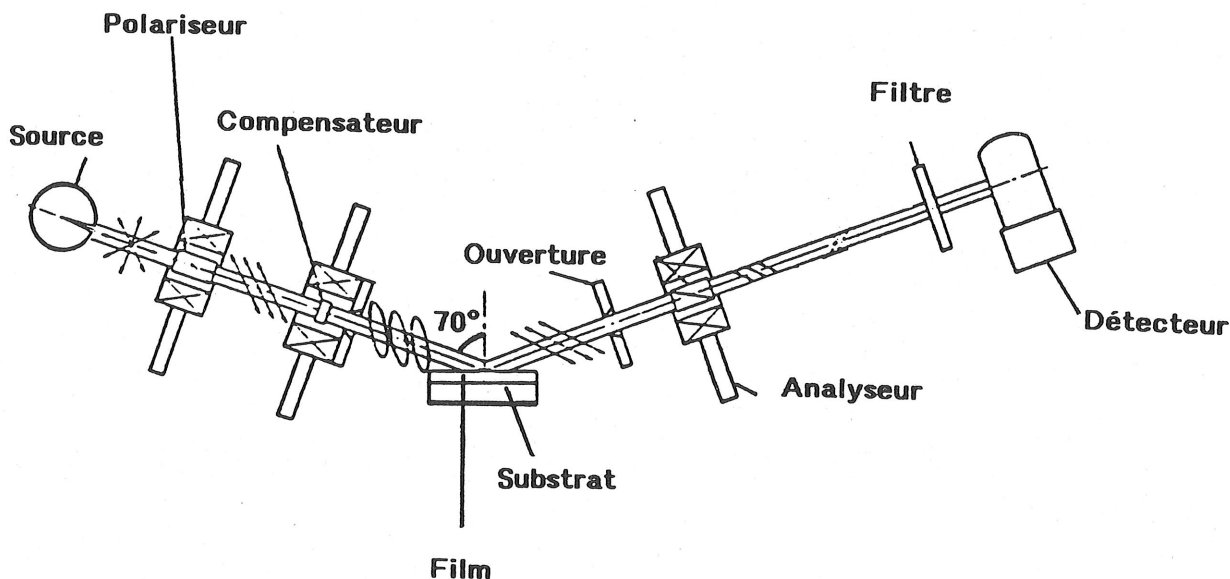


Figure II.1 : Schéma de principe de l'ellipsomètre

• La source est un laser $He - Ne$ de faible puissance. La taille du faisceau est de 1mm de diamètre mais nous pouvons réduire sa taille à $25 \mu m$ de diamètre avec un accessoire appelé "microspot".

Le faisceau laser est collimaté et atténué. Une lame de mica dépolarisante transforme la polarisation quelconque du laser en une polarisation circulaire avant d'arriver sur le polariseur.

• Le polariseur d'azimut P est un prisme tournant piloté par un moteur pas à pas qui polarise le faisceau linéairement parallèlement à P .

• Le compensateur (lame de mica quart-d'onde) transforme la polarisation rectiligne en polarisation elliptique. Le faisceau vient frapper l'échantillon avec une incidence Φ (70°) que l'on peut faire varier si l'on veut.

• Le faisceau réfléchi (ayant un état de polarisation dépendant des propriétés optiques de l'échantillon réfléchissant ; il est en général elliptique) est analysé par un prisme analyseur tournant piloté lui aussi par un moteur pas à pas. Après avoir traversé un filtre interférentiel (à $632,8 \text{ nm}$), le faisceau est capté par un détecteur à phototransistor.

Ce système est entièrement automatique et géré par un micro-ordinateur.

En faisant tourner alternativement le polariseur et l'analyseur, on réduit l'intensité du faisceau frappant le détecteur au minimum : on est ainsi dans les conditions d'extinction.

Les valeurs des azimuts A de l'analyseur et P du polariseur sont ensuite utilisées par l'ordinateur pour déterminer Δ et Ψ et dans un deuxième temps les paramètres optiques de la couche (n, e) grâce à des abaques comme celles de la figure II.2.

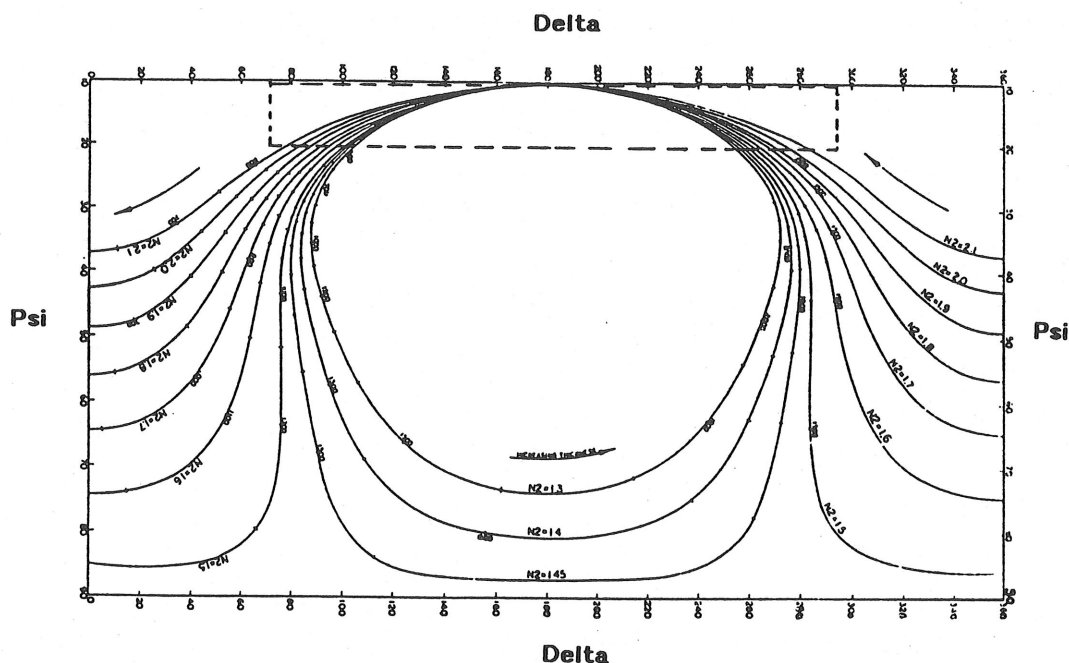


Figure II.2 : Abaque (Δ, Ψ) en fonction de l'indice et de l'épaisseur d'une couche mince transparente sur un substrat de silicium (courbes d'isoindice, épaisseur variable).

Ces courbes sont cycliques : on revient au même point quand l'épaisseur de la couche a varié d'une quantité définie par :

$$FCT = \frac{\lambda}{2\sqrt{n^2 - \sin^2 (\Phi)}} \quad (\text{"Full Cycle Thickness"})$$

La partie encadrée en pointillé de la *figure II.2* laisse apparaître que toutes les courbes isoindice sont très proches les unes des autres : c'est dans cette partie que la mesure ellipsométrique est très imprécise. Il faut donc essayé d'avoir une couche mince d'épaisseur telle que l'on évite cette zone de l'abaque (Δ, Ψ) sous peine d'avoir de grosses erreurs de mesure.

L'inhomogénéité en épaisseur de la couche mince est une autre source d'erreur.

Nous avons utilisé différents types de substrats : silice, germanium, silicium, BK7 ; tous les quatre sont polis optiques pour garantir un minimum de diffusion.

Ainsi, nous pouvons aisément choisir la bonne combinaison couche-substrat pour laquelle la résolution est maximale : c'est-à-dire, il faut que l'écart d'indice entre la couche et le substrat soit suffisant (couche de silice sur substrat de silice non mesurable).

Une autre contrainte sur les substrats transparents, cette fois, est qu'ils doivent avoir une épaisseur minimale e_{min} pour que le faisceau réfléchi par la face arrière du substrat ne pénètre pas dans l'ouverture de l'analyseur et ainsi interfère avec le faisceau réfléchi spéculairement (*figure II.3*).

e est donnée par la formule :

$$e = \frac{x}{2} \frac{\sqrt{n_s^2 - \sin^2 (\Phi)}}{\cos (\Phi) \sin (\Phi)}$$

où :

- n_s indice du substrat
- Φ angle d'incidence.

Le diamètre des faisceaux d est de 1mm normalement et de 0,025 mm avec microspot. Ainsi, pour que la réflexion sur la face arrière ne pénètre pas dans l'ouverture, il faut au moins que :

- $x = 1,5$ mm sans microspot
- $x = 1,0125$ mm avec microspot.

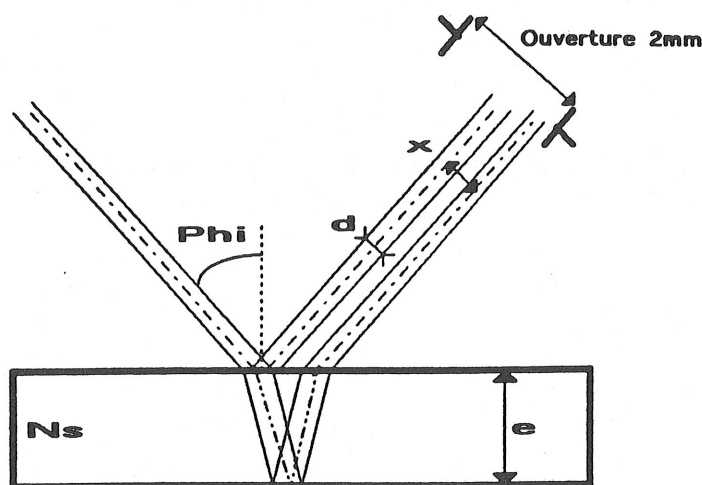


Figure II.3 : Réflexion parasite sur le substrat.

Application numérique : ($\Phi = 70^\circ$)

substrat de BK7 ($n_s = 1,51$) (témoin de l'O.M.S.)

- $e_{min} = 2,76$ mm sans microspot
- $e_{min} = 1,86$ mm avec microspot

Pour conclure sur ce point, on peut aussi mettre un adhésif noir mat qui empêche cette réflexion sur la face arrière mais c'est un procédé plus difficile à mettre en œuvre.

Dans l'étude des oxynitrures de silicium, l'ellipsométrie va nous renseigner sur l'indice et sur l'épaisseur des couches déposées avec une bonne précision :

- 3 à 10 Å sur l'épaisseur
- quelques 10^{-3} sur l'indice

Du même coup, nous aurons accès aux vitesses de dépôt. De plus, comme notre appareil est automatique, nous pourrons réaliser des cartographies d'indice et d'épaisseur de nos couches (jusqu'à 600 points de mesure sur un pouce de diamètre) et ainsi obtenir une idée très précise de l'homogénéité.

II.2 - Microanalyse X, R.B.S.

II.2.1 - Introduction

Nous avons étudié la structure et la composition des oxynitrures de silicium principalement par microanalyse X car cet appareil est présent au laboratoire. Mais des analyses complémentaires sur les mêmes échantillons ont été réalisées par R.B.S. (Rutherford Backscattering Spectrometry) à Grenoble par le CENG/LETI/CMO.

Nous avons ainsi pu comparer les différents résultats et ainsi nous faire une idée de la précision de ces mesures.

Par des analyses complémentaires (NRA, ERDA), nous avons pu estimer la qualité des couches au niveau des polluants.

II.2.2 - La microanalyse X [67,68,69]

Nous disposons d'un microscope électronique à balayage (MEB) de marque Cambridge dont la résolution est de 40 Å et dont le grandissement peut atteindre 50 000 voire 100 000. Il est couplé à une microsonde X de marque Kevex ; ce détecteur est refroidi par de l'azote liquide (77° K) pour minimiser le bruit électronique. Rappelons brièvement le principe de la microanalyse X.

Un faisceau monoénergétique d'électrons (taille 100 Å dans les conditions d'analyse) est accéléré et vient frapper les différents atomes constituant la couche à analyser. Cet apport d'énergie (s'il est supérieur à l'énergie critique d'ionisation E_c) fait passer les atomes rencontrés de l'état fondamental (énergie minimale) à l'état excité (énergie supérieure). La *figure II.4* rappelle la chronologie des différents états électroniques d'un atome du moins profond (M) au plus profond (K).

Prenons un exemple pour simplifier l'explication (*figure II.5*).

Supposons que l'électron incident soit suffisamment énergétique (E_K énergie de liaison d'un électron K) pour chasser inélastiquement un électron du niveau K : il y a donc un trou.

Deux voies sont alors possibles pour l'atome excité :

- la branche Auger : un électron moins profond d'un niveau L vient combler le trou et la différence d'énergie $E_K - E_L$ entre les niveaux K et L est transférée à un autre électron du niveau L qui quitte l'atome avec une énergie $E = E_K - 2E_L$; c'est un électron Auger.
- la branche rayons X qui nous intéresse ici : le principe est le même excepté que, cette fois, un photon est émis et son énergie E est définie par $E = h\nu = E_K - E_L$.

Comme les énergies des niveaux électroniques des atomes sont parfaitement connues, l'énergie des photons nous renseigne précisément sur la nature de l'atome qui les a émis.

Il existe deux moyens d'analyser les rayons X émis par la surface étudiée :

- analyse des longueurs d'onde
- analyse par dispersion d'énergie (E.D.S. : Energy Dispersive X-ray Spectrometer).

C'est cette dernière méthode qui est utilisée dans notre système : les spectres X obtenus sont donc en énergie. Cette analyse permet des mesures sur un très grand domaine d'énergie et de façon très rapide. Par contre, elle possède une moins bonne résolution spectrale et un moins bon rapport signal sur bruit que le spectromètre dispersif en longueur d'onde.

L'analyse quantitative des spectres d'oxynitrures nous a permis d'obtenir le pourcentage atomique de chaque élément (Si, O, N) mais aussi d'avoir une idée d'éventuels polluants de nos couches. Certains problèmes sont apparus pour obtenir des résultats précis et fiables.

En effet, cette méthode est beaucoup plus sensible pour les éléments lourds qui ont un rendement de fluorescence X plus élevé. Or, nous cherchons à analyser des couches possédant de l'azote et de l'oxygène qui, du point de vue de la microanalyse X, sont légers.

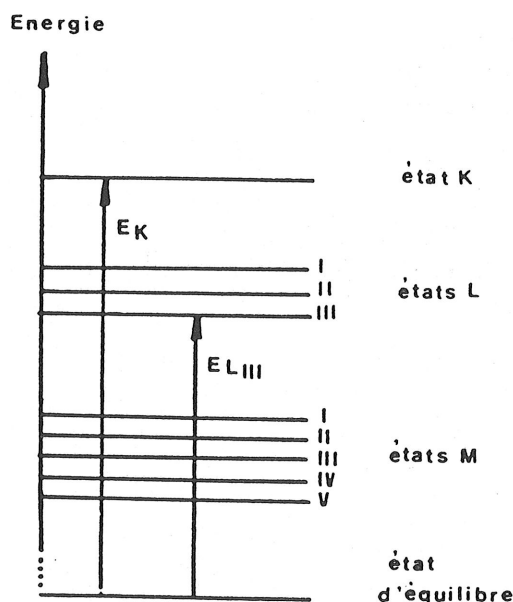


Figure II.4 : Diagramme des états d'énergie.

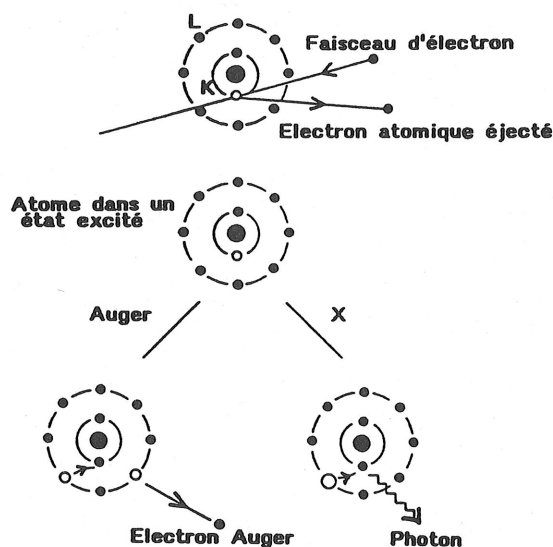


Figure II.5 : Illustration schématisque de la génération d'un photon X.

Dans la séquence à réaliser pour obtenir une analyse quantitative, après avoir fait l'acquisition du spectre en énergie brut, il faut lui soustraire le bruit de fond électronique qui augmente de façon significative l'intensité des pics, principalement aux faibles énergies (figure II.6).

Ce bruit de fond est calculé mathématiquement et doit être adapté aux matériaux que l'on analyse. Ainsi, il a fallu utiliser une nouvelle version de ce bruit plus conforme aux spectres d'éléments légers. Malgré cela, il s'est avéré que nous n'éliminions pas encore correctement le bruit de fond au niveau du pic d'azote ; ainsi le pourcentage atomique d'azote se voit surestimer de quelques pourcents lors de la déconvolution. Les spectres purs sont déconvolués (ajustement gaussien) par traitement informatique pour déterminer la stoechiométrie de la couche.

Une bonne analyse constitutive requiert de bons étalons ; c'est ici qu'apparaît un autre problème.

Nous analysons des couches minces amorphes ; il faut donc que les étalons soient eux

aussi sous forme de couche mince car les matériaux massiques (type cible de pulvérisation) n'ont pas la même réponse que le même matériau en couche mince. Nous en possédions pour les oxydes (étalon $a - SiO_2$ stoechiométrique) mais pas pour les nitrures et les oxynitrures. Nous avons pensé faire des étalons par implantation d'azote et d'oxygène dans le silicium. Mais étant donné les résultats obtenus lors d'une autre étude (étalon GeC), nous avons abandonné cette idée. Ainsi, les éléments (Si, O) sont bien évalués mais le couple (Si, N) l'est avec moins de précision. Nous constaterons néanmoins que l'erreur commise est minimale.

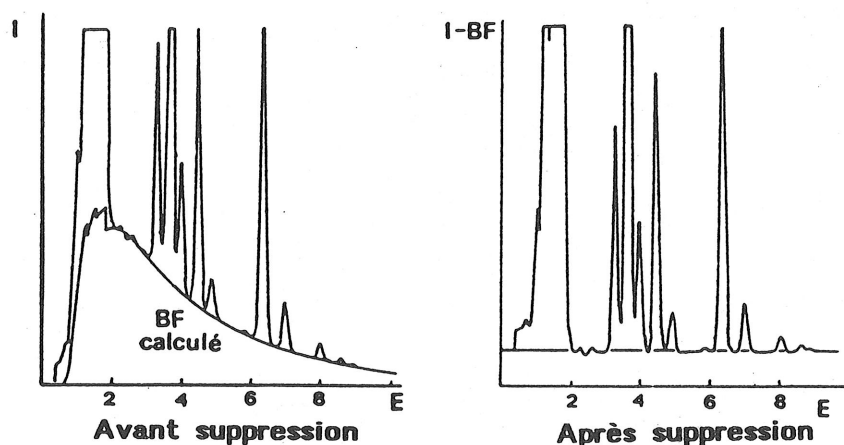


Figure II.6 : Spectre X obtenu avant et après suppression du bruit de fond.

Un exemple de spectre d'une couche d'oxynitrure est présenté sur la figure II.7.

L090-1500W-PP0=7.4E-4MB

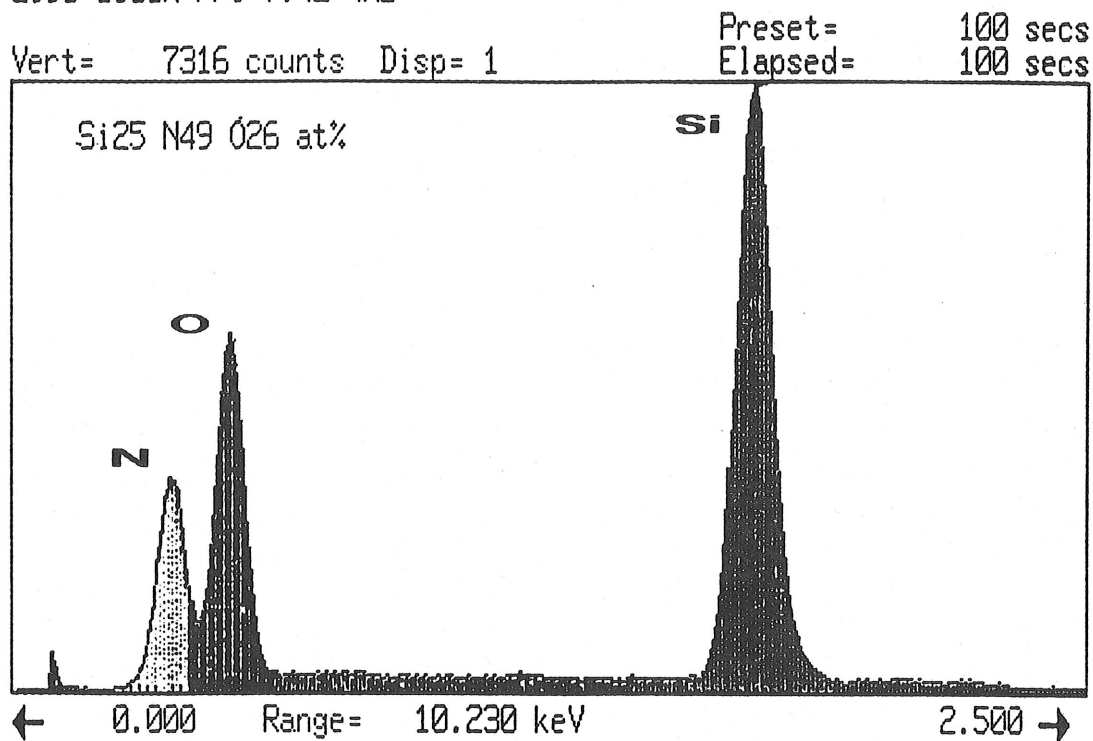


Figure II.7 : Spectre X d'un oxynitrure (après soustraction du bruit de fond).

On note les trois pics caractéristiques (*Si*, *O*, *N*). Les trois raies sont des raies K_{α} . Leurs énergies sont :

- pour *Si* 1740 eV
- pour *O* 523 eV
- pour *N* 392 eV

Les raies de l'oxygène et de l'azote sont très proches : ce chevauchement est une autre source d'erreur d'estimation lors de la déconvolution de ces deux pics.

Les substrats utilisés pour cette analyse sont en germanium ou en silicium. Les couches minces ont une épaisseur supérieure ou égale à 3000 Å si bien que la contribution du substrat est éliminée : les électrons d'énergie 5 keV ne peuvent pas pénétrer plus de 3000 Å de matière. Enfin, l'appareil utilisé possède un balayage de l'échantillon par le faisceau électronique incident, synchronisé avec le balayage de l'écran cathodique de contrôle : des études topographiques sont ainsi possibles ce qui nous permet de voir si les atomes de *Si*, *O* et *N* sont uniformément répartis sur toute la surface de la couche ou s'il y a des "clusters".

II.2.3 - R.B.S. et ses dérivées (N.R.A., E.R.D.A.)

Nous allons succinctement rappeler les principes de ces trois méthodes.

• R.B.S. : Rétrodiffusion de Rutherford [8,70]

Un faisceau d'ions légers ($^4\text{He}^+$) d'énergie E élevée ($E = 1$ MeV dans notre cas) est envoyé sur la surface de l'échantillon à analyser ; les ions rétrodiffusés sont détectés et analysés en énergie dans un angle solide faible. Lors de cette collision, les ions subissent une perte d'énergie qui est proportionnelle à la masse de l'atome diffuseur.

La pénétration des ions est de l'ordre du micron ; le substrat est donc atteint par les ions et sa contribution sera visible sur les spectres. La sensibilité de la détection d'un élément dépend de la probabilité de diffusion ; elle est fonction de la section efficace σ qui, pour une rétrodiffusion élastique de type coulombienne est proportionnelle à :

$$\frac{Z}{E^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}}$$

où :

- θ est l'angle de rétrodiffusion
- Z est le numéro atomique de l'atome diffuseur
- E énergie incidente.

Ainsi, plus Z (donc M , masse atomique) est grand et E , θ petits, meilleure sera la sensibilité de détection.

Comme la microanalyse X, l'analyse R.B.S. est mieux adaptée pour doser des dépôts lourds sur des substrats légers. Or, en ce qui nous concerne, nous déposons un élément léger (oxynitride) sur un substrat lourd (germanium : $M = 72,6$ g/mole). Dans ce cas, la section efficace coulombienne est faible, mais comme l'énergie incidente est relativement élevée, cela compense un peu. Cette méthode d'analyse nécessite elle aussi des étalons pour obtenir une analyse constitutive fiable, ce qui était le cas.

Expérimentalement, l'angle d'incidence était de 60° , l'angle de rétrodiffusion de 130° . On peut ainsi isoler sur les spectres les composantes azote, oxygène, silicium et argon (polluant) (figure II.8).

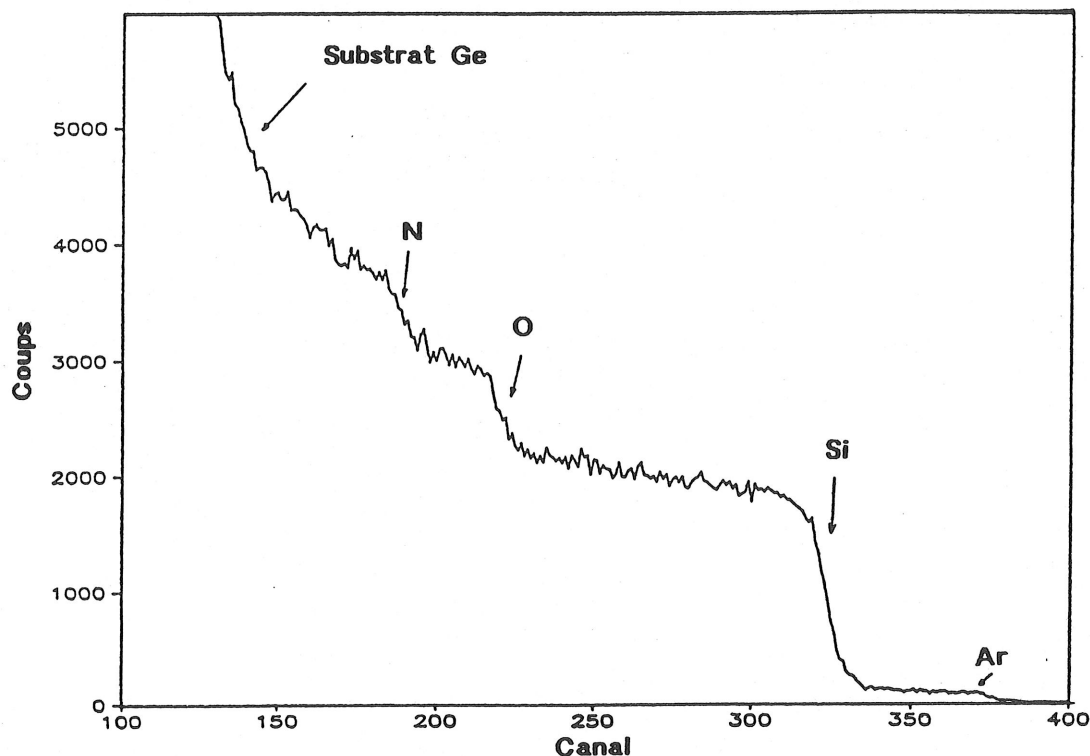


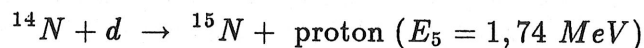
Figure II.8 : Spectre R.B.S. d'un oxynitride

Dans les mêmes conditions, une analyse a été faite avec un angle d'incidence nul. Il est ainsi possible de mesurer l'épaisseur (en atome/cm²) des couches d'après la position du front Ge du substrat. Connaissant l'épaisseur réelle (ellipsométrie ou talystep), on peut alors avoir accès à la densité des couches.

• N.R.A. : Analyse par Réactions Nucléaires

C'est une méthode complémentaire de la technique R.B.S. car elle permet elle aussi de donner une stoechiométrie de la couche.

Le principe est assez différent : des deutons énergétiques (900 keV) sont envoyés sur l'échantillon. On exploite alors les réactions nucléaires $^{16}\text{O}(d, p_1)$ et $^{14}\text{N}(d, p_5)$ impliquant les atomes d'oxygène et d'azote. Les réactions sont les suivantes :



Des étalonnages préalables sont faits sur des échantillons connus (SiO_2/Si et $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$). Ainsi, l'évaluation de la quantité de protons émis aux énergies E_1 et E_5 pour une dose connue de deutons incidents permet de quantifier l'oxygène et l'azote contenus dans la couche.

Contrairement à la rétrodiffusion de Rutherford où il n'y a pas de modification de la structure des noyaux, l'analyse par réactions nucléaires met en jeu une réaction entre l'ion incident et le noyau cible donnant ainsi naissance à un nouveau noyau et à un proton.

L'avantage principal de cette méthode est qu'elle est très sensible pour les atomes légers (quelques 10^{15} atomes/cm³) contrairement aux deux autres méthodes décrites précédemment.

Un exemple de spectre N.R.A. d'un oxynitride est présenté sur la *figure II.9* où les différents pics caractéristiques sont répertoriés.

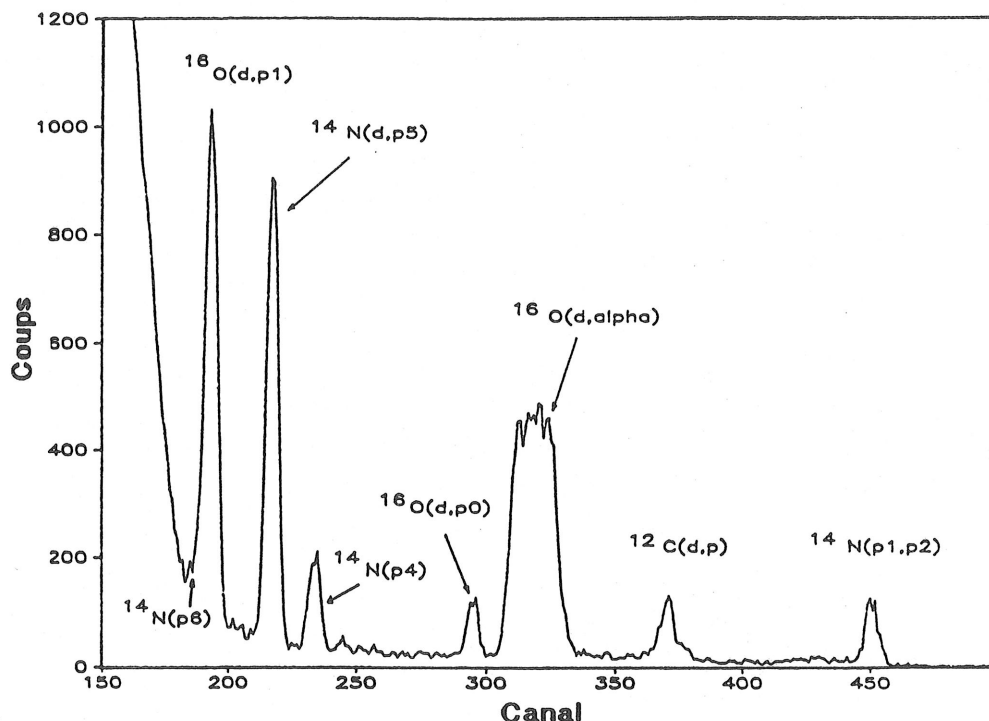


Figure II.9 : Spectre N.R.A. d'un oxynitride de silicium.

• E.R.D.A. : Détection des Protons de Recul

Le principe est le même que pour l'analyse R.B.S. mais la finalité est toute autre. Cette méthode permet le dosage de l'hydrogène des couches. Au lieu de mesurer la quantité d'ions $^4\text{He}^+$ rétrodiffusés et leurs énergies respectives, on détecte directement les noyaux d'hydrogène éjectés de la couche par collisions. L'énergie incidente est par conséquent plus importante (2,4 MeV).

Comme pour les autres méthodes, un étalonnage est nécessaire : il est réalisé sur des plaques de mica dont la teneur en hydrogène est connue.

II.3 - Spectrophotométrie optique

II.3.1 - Dans l'infrarouge [71,72]

L'appareil utilisé au laboratoire est un spectrophotomètre à transformée de Fourier (F.T.I.R.) de type Nicolet MX3600 ; il travaille sur un domaine de nombre d'onde allant de

4900 à 400 cm^{-1} (2 μm à 25 μm). Le principe de balayage de toutes les fréquences est réalisé par un interféromètre classique de Michelson.

Les fréquences I.R. correspondent, pour une molécule, à des changements d'énergie de vibration. On peut considérer une molécule comme un système de boules (atomes) et de ressorts (liaisons). Les différentes vibrations possibles sont :

- les vibrations de valence (ou d'allongement) pour lesquels la liaison s'étire et se contracte.
- les vibrations de déformation (torsion et balancement) pour lesquelles la liaison se tord.

Lorsqu'une molécule reçoit un rayonnement I.R., il y a absorption pour chacune des fréquences correspondant à une vibration de liaison possible. En faisant défiler les fréquences I.R. successivement, on observe une série de bandes d'absorption sur le spectre en transmission obtenu. Leur nombre est assez important comme on pourra le voir avec les oxynitrures mais moins grand en fait que ce que la théorie prévoit (superposition de bandes, manque de sensibilité). Ce problème est parfois handicapant pour analyser la structure des liaisons d'une couche. On peut diviser un spectre I.R. en deux zones :

- de 4900 à 1500 cm^{-1} : les pics d'absorption sont caractéristiques des principales fonctions. Il y a peu de bandes, toutes peuvent donc être interprétées.
- de 1500 à 400 cm^{-1} : c'est une zone où il y a une forte concentration de bandes, c'est dans cette zone que l'on peut identifier une molécule et la différencier des autres.

Les couches ont été déposées sur du germanium ou du silicium intrinsèque qui sont impérativement polis sur les deux faces pour que le faisceau puisse être transmis (ces deux substrats sont transparents dans l'I.R.).

L'analyse I.R. de nos dépôts va nous être d'une grande utilité pour les raisons suivantes :

- 1) d'une part, on peut essayer d'interpréter la structure des liaisons des couches et la nature des liaisons présentes, en fonction de la forme et de la position des pics d'absorption. La convolution des principales zones spectrales permet de faire une étude constitutive de la couche mince. Nous pouvons réaliser cela par un programme informatique (ANALCO) qui décompose la bande analysée en différents pics élémentaires gaussiens correspondant à des liaisons connues.
- 2) d'autre part, on peut détecter d'éventuels polluants des couches (hydrogène, carbone) dont la présence crée des pics d'absorption.
- 3) Enfin, nous pouvons déterminer l'épaisseur et l'indice de la couche dans l'infrarouge (dispersion d'indice faible dans ce domaine de longueur d'onde) en analysant les interférences créées par le couple couche-substrat. En évaluant l'écart de transmission $T_{max} - T_{substrat}$ entre les maxima et les minima (substrat nu) de transmission, nous avons accès à l'indice n . L'épaisseur e est ensuite déterminée en mesurant l'écart $\Delta\sigma$ entre deux maxima ou deux minima de transmission par :

$$\Delta\sigma = \frac{1}{2n e}$$

L'inconvénient du modèle dont nous disposons est qu'il est par construction incompatible avec la taille de nos échantillons (2,5 cm de diamètre) ; en effet, il faut au minimum que la distance d entre les deux points d'impact du faisceau soit de 3,2 cm pour que le faisceau se réfléchisse deux fois sur la couche pour obtenir R_e^2 .

Il a donc fallu contourner cette difficulté et ainsi se servir d'un miroir de référence large bande, parfaitement connu. Ses dimensions sont telles qu'une mesure de R_m^2 avec le V-W est possible. En décalant ce miroir et en plaçant notre échantillon, on obtient le produit $R_e \times R_m$ puis finalement la réflectance de notre échantillon R_e par simple division de spectres.

L'incidence dans cet accessoire est quasi normale ($7,5^\circ$) ; le décalage spectral provoqué par cette incidence est négligeable (vérification par simulation informatique) ce qui garantit une bonne précision de mesure de la réflexion.

Par contre, le degré de polarisation du spectrophotomètre est important et surtout inconnu. Ainsi, à forte incidence, les mesures de transmission ou de réflexion en incidence oblique sont totalement erronées ; polariser le faisceau devient impératif (polarisation p ou s).

Avec le lambda 9, nous allons pouvoir évaluer l'absorbance des oxynitrures en fonction de la longueur d'onde (si elle est élevée : $A > 10^{-4}$ pour être décelable), le gap optique mais aussi déterminer la dispersion d'indice dans le visible. Enfin, nous pourrions également avoir une idée de l'homogénéité en indice de nos couches minces par une simple observation des interférences sur les spectres.

II.4 - Mesures d'absorbance par "effet mirage" [73-75]

Cette méthode de mesure de l'absorbance de composants optiques a été mise au point et développée à l'E.S.P.C.I. de Paris par le Professeur C. Boccara. Elle est basée sur le principe de la photothermie (*figure II.11*). L'échantillon à analyser est irradié par un faisceau laser (faisceau pompe), modulé à une fréquence ν et focalisé sur la couche mince. La couche est absorbante mais transparente dans le visible ; les substrats de silice polis optiques ont une absorbance négligeable.

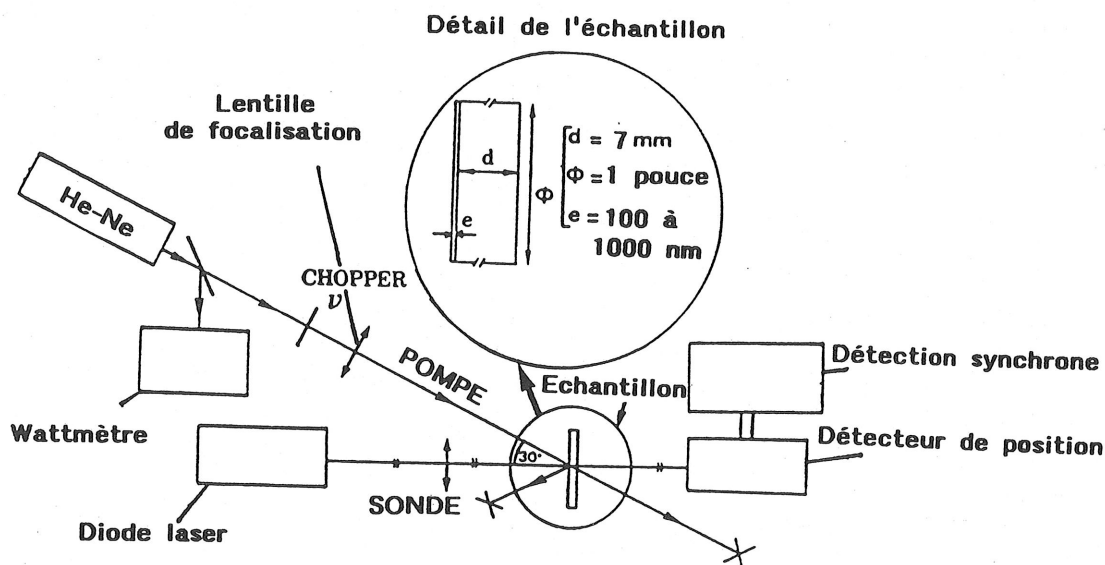


Figure II.11 : Principe de "l'effet mirage" colinéaire.

L'absorbance optique de la couche mince donne lieu à un gradient de température (écoulement de la chaleur des zones chaudes (surface) vers les zones froides) et du même coup à un gradient d'indice, les deux modulés à la même fréquence ν .

La méthode dite de photothermie consiste à détecter ce gradient d'indice. Pour cela, on utilise un faisceau laser sonde qui se propage à travers ce gradient et est ainsi défléchi.

D'après la théorie, l'angle de déflexion ϕ est directement proportionnel au coefficient d'absorption α si αe est inférieur à 0,1 (100 000 ppm) où e est l'épaisseur de la couche.

Cette condition est vraie en ce qui nous concerne car nos couches sont faiblement absorbantes.

La déflexion est mesurée par un détecteur de position à quatre quadrants (on ne s'en sert en fait que de deux) relié à un voltmètre et une détection synchrone qui délivre un signal proportionnel à l'absorbance du milieu.

Pour donner une idée de la sensibilité de cette méthode, un angle de déflexion de l'ordre de 10^{-9} - 10^{-10} rad peut être détecté : ceci correspond à des niveaux d'absorbance bien inférieurs à 10 ppm, valeur qu'il serait impossible de mesurer avec des techniques conventionnelles.

Néanmoins, nous sommes limités par le bruit de fond de la cellule à "effet mirage" : ainsi pour des absorbances inférieures à 1 ppm, il faut essayer d'améliorer le rapport signal sur bruit pour être à même de mesurer de tels niveaux.

Le laboratoire dispose de trois bancs photothermiques utilisant chacun une longueur d'onde différente ($0,633 \mu m$; $1,06 \mu m$; $10,6 \mu m$). Pour l'étude des oxynitrides, nous nous sommes servis des deux premiers cités. La figure II.11 est un schéma du banc à $0,633 \mu m$: l'angle du faisceau pompe est de 30° car le banc a été conçu pour l'étude de l'absorbance des gyrolaser.

Le principe du banc à $1,06 \mu m$ est le même excepté le fait que l'incidence est cette fois normale à l'échantillon. Une autre différence se situe au niveau du porte échantillon qui peut se déplacer dans le plan vertical ce qui nous permet de faire des mesures d'absorbance sur toute la surface de l'échantillon et ainsi de voir d'éventuels défauts.

Le troisième système à $10,6 \mu m$ fonctionne en transverse, c'est-à-dire que le faisceau sonde est parallèle à la surface de l'échantillon. Cela permet d'utiliser des substrats (Germanium) non transparents au faisceau sonde (laser $He - Ne$, diode laser visible) mais la sensibilité est 100 voire 1000 fois plus faible. C'est pour cela que les deux autres systèmes fonctionnent en mode colinéaire.

Cette technique de mesure requiert elle aussi des références d'absorbance pour être capable de donner la valeur réelle de l'absorbance de l'échantillon. La calibration de ces références, qui est d'une importance capitale, est faite à l'aide d'un spectrophotomètre classique : pour cela, il faut un niveau d'absorbance élevé pour que la mesure soit précise. La référence utilisée est une couche d'oxyde faiblement oxydée, déposée sur un substrat de silice ; son absorbance est ainsi très importante (figure II.12) : 27,4 % à $0,633 \mu m$ et 3,5% à $1,06 \mu m$.

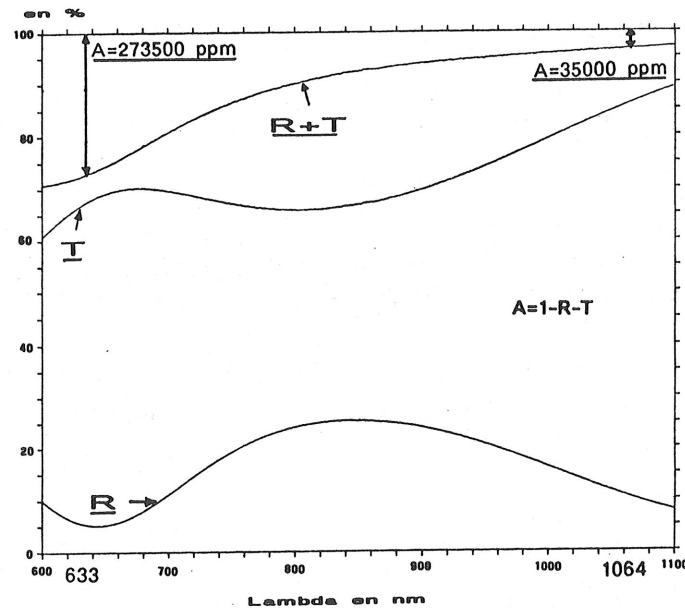


Figure II.12 : Transmission T , réflexion R et absorbance $(1-R-T)$ de la référence de 600 à 1100 nm.

II.5 - Caractérisations mécaniques

II.5.1 - Microdureté Knoop ^[18,76]

L'analyse tribologique des couches minces est indispensable pour être à même de juger si certaines applications sont réellement possibles (empilements d'un très grand nombre de couches).

La première caractéristique à évaluer est l'indice de dureté qui est mesuré par un test d'indentation. Cet indice de dureté est fréquemment choisi comme propriété physique de référence pour la comparaison de dépôt de couches minces.

On le détermine en appuyant sur la couche à l'aide d'un diamant auquel est appliqué une pression P (masse 5 à 50 g) pendant un temps donné (30 s) et en mesurant la taille de l'empreinte ainsi faite. Il y a deux types de diamant :

- le diamant Vickers qui est pyramidal et dont tous les côtés sont d'égale longueur.
- le diamant Knoop qui est pyramidal et dont la longueur de deux côtés est sept fois plus grande que celle des deux autres.

Pour ces deux méthodes, la valeur de la microdureté est donnée par les formules ^[19] :

$$M_V = K_V P/d^2 \quad \text{et} \quad P_V = d/7 \quad (II.7)$$

$$M_K = K_K P/d^2 \quad \text{et} \quad P_K = d/30,5$$

où :

- M_V (respectivement M_K) est la microdureté Vickers (respectivement Knoop) en kgf/mm^2
- P_V (respectivement P_K) est la profondeur de pénétration du diamant dans le film par la méthode Vickers (respectivement Knoop) en mm.
- d est la longueur de l'empreinte en mm.
- $K_V = 1854,4$ et $K_K = 14228$.
- P est la charge appliquée au diamant (en kg)

Nous disposons d'un microduromètre de type Knoop ; c'est d'ailleurs en général cette méthode qui est employée car, d'après la formule II.7, la profondeur de pénétration est plus faible ce qui garantit des mesures plus fiables.

Les tests ont été réalisés sur des couches d'oxynitrures assez épaisses ($> 1 \mu m$) déposées sur des substrats de germanium.

II.5.2 - Mesures des contraintes [8,76,77]

Il existe un grand nombre de méthodes permettant la mesure des contraintes internes d'une couche mince. Leur connaissance est indispensable pour déterminer leurs applications possibles en microélectronique [8] et en optique, en ce qui nous concerne.

Une première méthode optique consiste à utiliser les interférences lumineuses entre l'échantillon contraint et une lame de référence optiquement plane. On observe ainsi des anneaux de Newton. En dénombrant le nombre de franges sombres, on peut déterminer la courbure de l'échantillon et remonter par calcul à la contrainte. Une autre méthode que nous avons utilisée consiste à effectuer les dépôts sur des substrats plans très minces (lamelle de microscope) et de mesurer ensuite le rayon de courbure R de la lamelle (figure II.13).

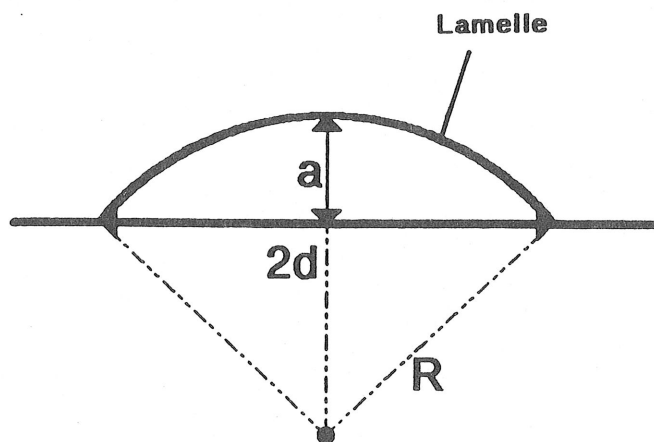


Figure II.13 : Mesure des contraintes.

Soit $2d$ la longueur de la lamelle et a la flèche de déformation de la lamelle.

La contrainte C est donnée par la formule :

$$C = \frac{e E_s}{2R} \quad (\text{en } Pa)$$

avec :

- e épaisseur de la couche
- E_s module d'élasticité d'Young ; $E_s = 5.10^{10} Pa$ pour une lamelle
- R rayon de courbure $R = (a^2 + d^2)/2a$

Cette méthode est simple à mettre en œuvre et relativement précise (erreur de quelques pourcents due aux incertitudes sur la mesure de a obtenue à l'aide d'un pied à coulisse de haute précision).

III - Les couches d'oxynitrures de silicium par pulvérisation

III.1 - Paramètres de dépôt

Notre objectif était une étude systématique des oxynitrures de silicium pour essayer de décrire entièrement le diagramme ternaire $[Si, O, N]$. Pour cela, nous avons exploité toutes les possibilités que nous offrait le bâti de dépôt. Ainsi, nous avons recensé tous les paramètres de dépôt que nous pouvions faire varier ainsi que leurs domaines de variation.

Nous avons étudié l'influence de chacun d'eux en les faisant varier tour à tour, les autres restant constants. Citons les principaux paramètres :

- la nature de la cible magnétron (Silice, Silicium).
- les rapports de pressions partielles $\frac{P_{N_2}}{P_{totale}}$ et $\frac{P_{O_2}}{P_{totale}}$ des gaz réactifs.
- la pression totale P_{totale} .
- les débits gazeux d'oxygène, d'argon, d'azote.
- la composition du plasma.
- la puissance R.F.

Nous n'avons pas étudié l'effet de la température des substrats car nous ne disposons d'aucun moyen de chauffage in-situ, ni celui de l'injection d'hydrogène dans le plasma ^[56] qui améliore certaines propriétés des oxynitrures (mécaniques).

Le gaz porteur utilisé est l'argon qui est le plus commun.

La pulvérisation R.F. magnétron ne permet pas de contrôler la tension cible indépendamment du reste : c'est elle qui détermine l'énergie des ions incidents. Comme le générateur R.F. est couplé au bâti à travers des capacités et comme il y a un champ magnétique \vec{B} , la valeur de la tension cible que l'on peut lire sur le voltmètre ne correspond pas à l'énergie réelle des ions. D'autre part, cette valeur est liée à la nature du plasma et à la pression totale, malheureusement. Nous avons balayé tout le domaine des oxynitrures de silicium, de l'oxyde au nitrué, en essayant de synthétiser le maximum de composition SiO_xNy . Nous avons voulu également étudier les deux bornes (SiO_2, Si_3N_4) car beaucoup de résultats existent dans la littérature sur ces deux composés du fait de leurs nombreuses applications en microélectronique, contrairement aux oxynitrures.

III.2 - Caractérisation ellipsométrique

III.2.1 - Indice des oxynitrures

III.2.1.a - Pressions partielles

• Chronologiquement, nous avons synthétisé les oxynitrures à partir d'une cible de silice, ce qui à notre connaissance n'a jamais été étudié. Le plasma R.F. était uniquement composé d'azote et d'argon en proportion variable, l'oxygène étant apporté par la cible.

Nous avons immédiatement constaté qu'il était impossible de balayer tout le domaine des oxynitrures en utilisant une cible de silice. Nous avons mis en évidence l'existence d'un palier en indice que l'on ne peut pas dépasser même avec un plasma d'azote pur (*figure III.1*).

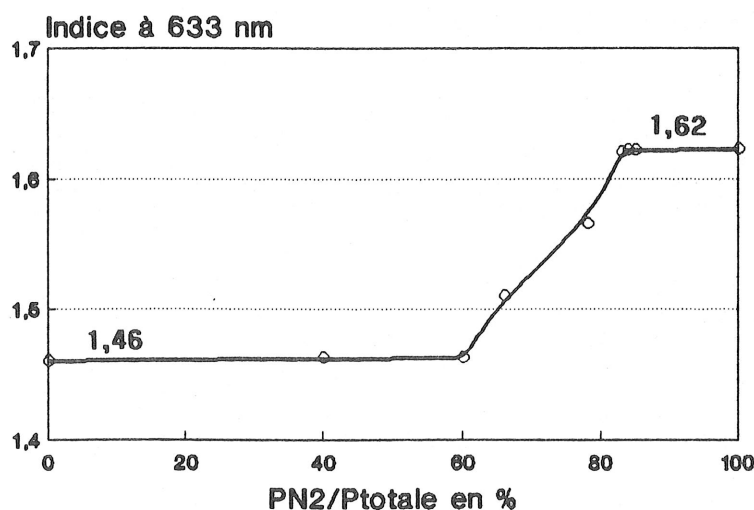


Figure III.1 : Variation de l'indice à 633 nm en fonction du rapport P_{N_2}/P_{totale} (cible de silice ; $P = 900$ W ; P_{totale} constante).

Des essais à puissance maximale (2400 W) ont abouti au même résultat. Les liaisons $Si - O$ du réseau de la silice sont énergétiques (énergie de liaison de 810 kJ/mole à température ambiante ou encore 8,4 eV par entité). Cela montre à quel point les atomes d'azote (ou même d'argon) ont du mal à rompre les liaisons $Si - O$ pour pouvoir se substituer à l'oxygène et ainsi nitrurer les atomes de silicium libérés. Il faut enfin préciser que même si des liaisons $Si - O$ sont rompues, les atomes d'azote auraient beaucoup de difficultés à former des liaisons $Si - N$ (énergie de liaison 4,55 eV) car le silicium s'oxyde très facilement.

Nous sommes donc en présence d'un bistable en indice [1,46 - 1,62] ; certes, la variation d'indice est modeste mais il est en revanche très commode d'emploi. En effet :

- plasma en argon pur $\Rightarrow n = 1,46$.
- plasma en azote pur $\Rightarrow n = 1,62$.

Cette saturation a été confirmée par microanalyse X : le pourcentage maximal atomique d'azote incorporé ne dépasse pas 17 %.

• Voyant apparaître cette limitation, il s'est avéré impératif de changer de cible (Silicium) pour espérer synthétiser différentes sortes d'oxynitrures.

Aucune limitation n'est apparue cette fois-ci comme le montre la figure III.2

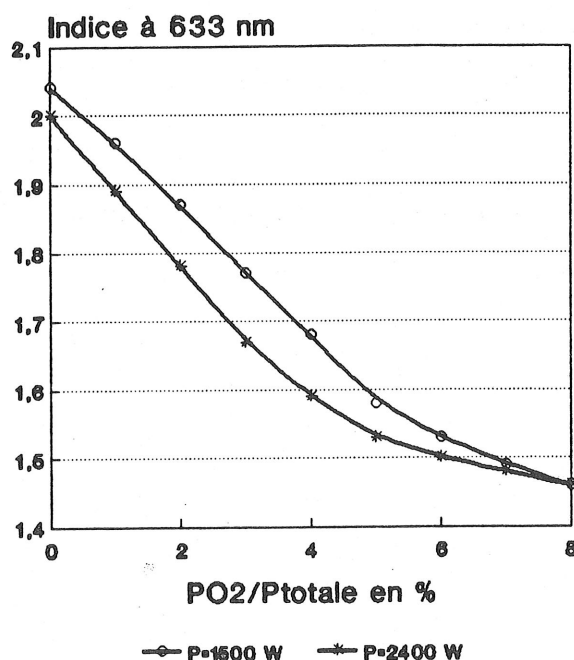


Figure III.2 : Variation de l'indice à 633 nm en fonction du rapport P_{O_2}/P_{totale} pour différentes puissances ($P_{totale} = 2 \cdot 10^{-2}$ mbar).

L'indice varie presque linéairement quand la proportion d'oxygène dans le plasma augmente, (rapport $< 5\%$) quelle que soit la puissance R.F. ce qui est très appréciable pour avoir un bon contrôle du composé fabriqué. Cette linéarité ne dépend apparemment pas de la technique de dépôt employée car, par PECVD [42] ou par pulvérisation triode à partir du silicium [105], on retrouve ce résultat.

Il y a évidemment un palier d'indice à 1,46 (rapport $> 5\%$) correspondant aux oxynitrides proches de l'oxyde. La valeur de l'indice de l'oxyde est en accord avec celle des couches de silice (SiO_2 stoechiométrique $n = 1,46 - 1,47$) déposées par pulvérisation R.F. magnétron ; nous constaterons d'ailleurs plus tard que nos couches sont très proches de la stoechiométrie.

Le seul inconvénient que l'on peut noter est la faible étendue du domaine de variation de P_{O_2} (0 à 7% de P_{totale}) : une très faible variation de cette quantité provoque une variation d'indice importante ce qui implique d'avoir un bon contrôle des débits et des pressions partielles.

L'oxygène est bien plus réactif que l'azote ; ainsi, il a plus de facilité à se fixer sur les atomes de silicium pulvérisés pour former des liaisons $Si - O$ qui sont très stables (énergie de liaison supérieure). Toutes ces considérations confirment ce que nous disions auparavant à propos de la cible de silice (prépondérance des liaisons $Si - O$ par rapport aux liaisons $Si - N$).

D'autre part, on note une baisse de l'indice de réfraction, pour une pression partielle donnée, quand la puissance R.F. augmente. Ceci a déjà été observé pour les nitrures [30,32]. L'augmentation de la puissance permet de mieux utiliser le peu d'oxygène gazeux (quelques pourcents) présent dans le plasma : cela a pour effet d'accélérer davantage les électrons et ainsi d'ioniser plus complètement l'oxygène moléculaire. Comme les liaisons $Si - O$ se forment préférentiellement, ceci explique cette baisse d'indice.

Ainsi, le contrôle de la pression partielle d'oxygène est le point critique de cette étude. Les jauges de pression ne nous permettent pas tout au long du dépôt de voir si les différentes

proportions initiales d'azote et d'oxygène n'ont pas varié. Toutefois, la spectroscopie d'émission a permis de nous affranchir de ce problème en contrôlant in-situ et en temps réel l'évolution des pics d'émission caractéristique de l'oxygène ou de l'azote (figure III.3).

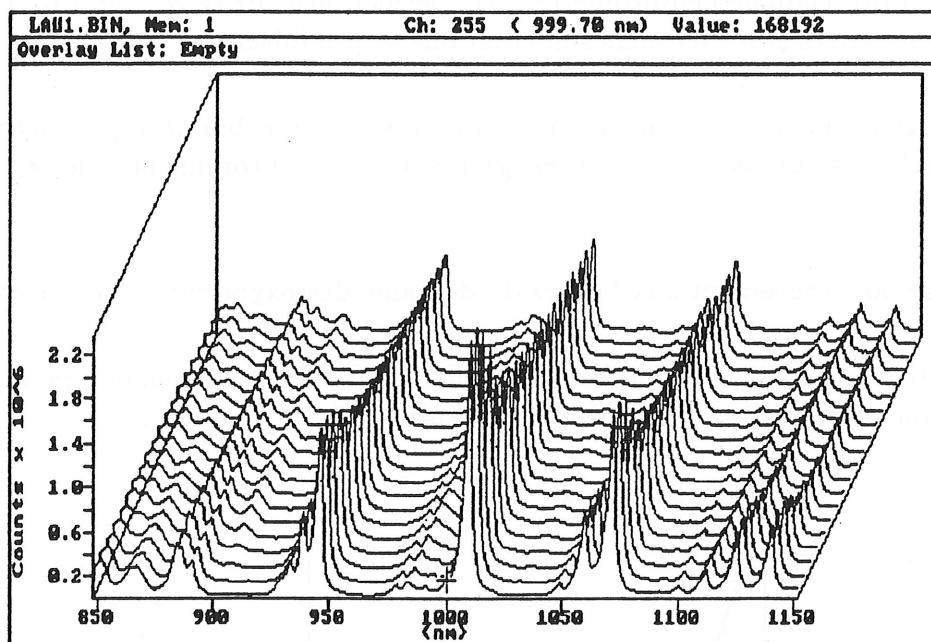


Figure III.3.a : Spectres O.M.A. en fonction du temps.

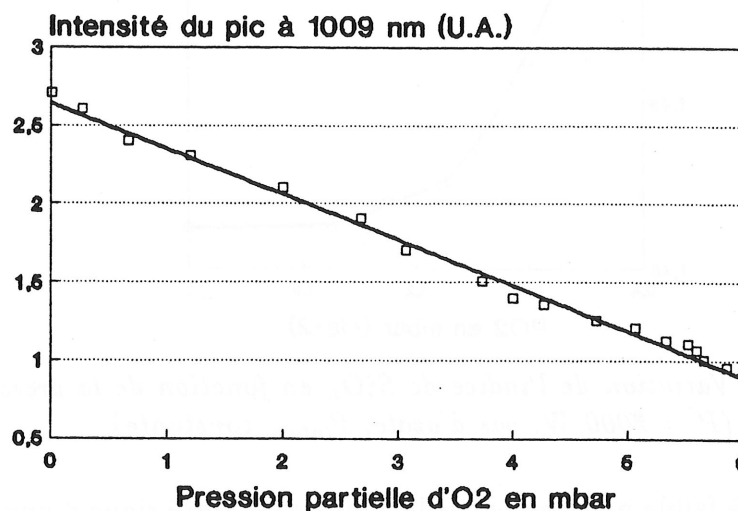


Figure III.3.b : Variation de l'intensité du pic N_2^+ en fonction de la pression partielle d'O₂ ($P_{\text{totale}} = 10^{-2}$ mbar, débit $N_2 = 15$ cc/min).

Nous nous sommes ainsi calés sur un pic d'émission de N_2^+ , centré à 1009 nm (figure III.3.a), le plasma étant uniquement constitué d'azote dont le débit est constant ainsi que la pression totale. Nous avons suivi l'évolution de l'intensité de ce pic au fur et à mesure que la pression partielle d'oxygène augmentait (figure III.3.b). On constate une décroissance linéaire de l'intensité ; ce sens de variation est logique car la proportion d'azote présente dans le plasma diminue en pourcentage quand P_{O_2} augmente.

Ainsi, après avoir réalisé un étalonnage rigoureux (correspondance entre l'indice de l'oxynitrure et l'intensité du pic), il est très aisé de contrôler l'oxynitrure fabriqué, toutes les variations étant linéaires : l'erreur maximale modifie la troisième décimale de l'indice ce qui correspond aussi à la précision de l'ellipsomètre. Cela permet aussi de se recalibrer à tout moment sur les conditions souhaitées si d'éventuelles fluctuations se produisent.

Toutes les conditions sont donc réunies pour assurer une bonne reproductibilité indispensable pour certaines applications pointues (gradient d'indice) comme nous le verrons dans le paragraphe suivant.

Intéressons nous brièvement aux bornes du domaine des oxynitrures : oxyde et nitrure.

La figure III.4 montre l'évolution de l'indice de l'oxyde SiO_x en fonction de la pression partielle P_{O_2} (ici nous n'injectons pas d'azote dans le plasma).

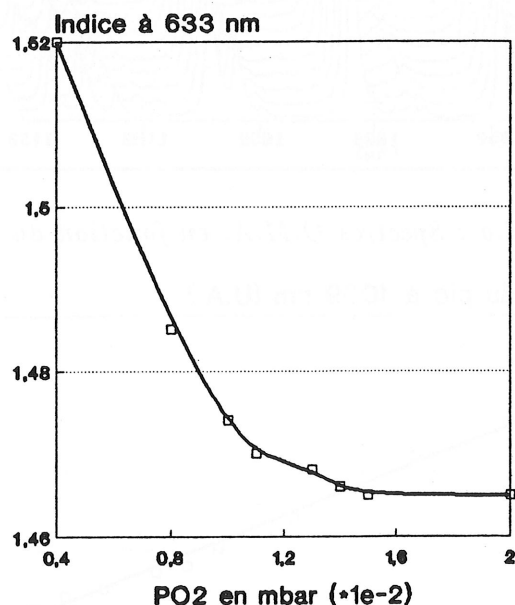


Figure III.4 : Variation de l'indice de SiO_x en fonction de la pression partielle P_{O_2} ($P = 2000\text{ W}$, pas d'azote, P_{totale} constante).

On constate qu'à faible pression partielle, l'indice est élevé signe d'une sous-stoechiométrie ($x < 2$). Par contre, dès que P_{O_2} augmente, les oxydes sont très proches de la stoechiométrie ($SiO_{1,99}$). Nous ne sommes pas arrivés à obtenir des oxydes sur-stoechiométriques ($x > 2$) ; cela prouve une fois encore la stabilité du réseau de liaisons $Si - O$ formé et que les atomes d'oxygène sont présents uniquement dans les sites de silicium et pas de façon interstitielle au milieu du réseau.

De même, sur la figure III.5, est représenté la variation de l'indice du nitrure $SiNy$ en fonction du rapport P_{N_2}/P_{totale} (ici nous n'injectons pas d'oxygène dans le plasma). Le nitrure, par pulvérisation R.F. magnétron, possède bien un indice voisin de 2 (1,97 à 2,05 selon les proportions d'azote) ce qui est conforme aux valeurs données dans la littérature [8].

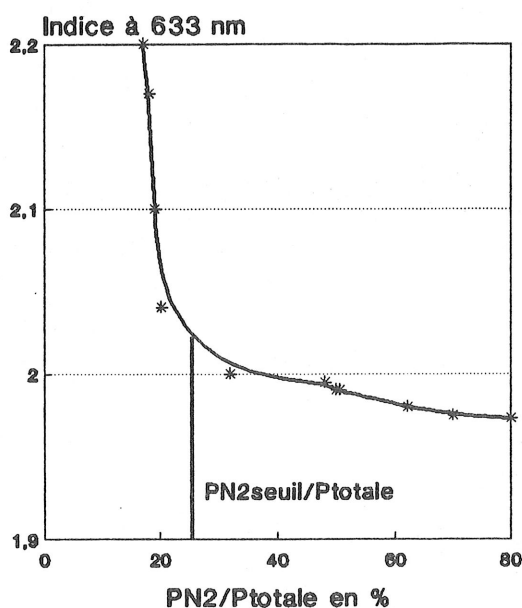


Figure III.5 : Variation de l'indice de SiN_y en fonction du rapport $P_{\text{N}_2}/P_{\text{totale}}$ ($P = 2000 \text{ W}$, pas d'oxygène, P_{totale} constante).

Néanmoins, cet indice augmente rapidement à faible pression partielle (on tend vers l'indice du silicium 3,85) ^[16] : c'est la zone de sous-stoechiométrie. On peut alors délimiter cette zone par un seuil $P_{\text{N}_2 \text{ seuil}}/P_{\text{totale}}$ au-dessus duquel les nitrures sont à peu près stoechiométriques. La notion de stoechiométrie pour les oxynitrures que nous avons fabriqués est un peu présomptueuse car il s'avère en fait, qu'à l'équilibre, ces composés sont riches en azote (" Si_3N_5 ") comme nous le verrons lors des analyses constitutives. Contrairement à l'oxygène, l'azote peut être physisorbé dans le nitrure.

En outre, ce seuil augmente avec la puissance R.F. (figure III.6).

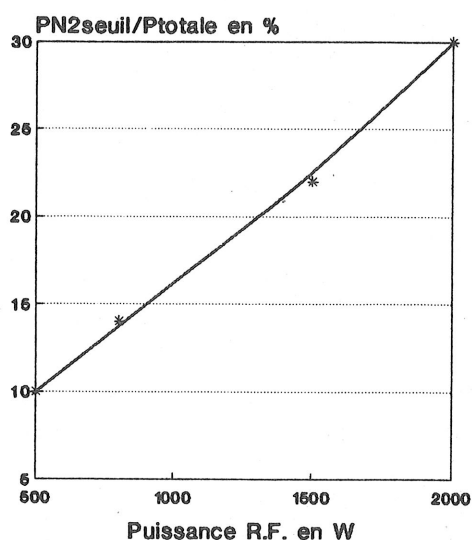


Figure III.6 : Variation du seuil en fonction de la puissance (plasma $\text{Ar} + \text{N}_2$).

Quand la puissance augmente, l'énergie des ions argon croît et du même coup leur rendement de pulvérisation. Ceci a été vérifié par des simulations informatiques faites avec le programme de type Monté Carlo (T.R.I.M.), basé sur la théorie du transport des ions dans la matière. Il faudra donc beaucoup plus d'azote pour nitrurer correctement le silicium pulvérisé en plus grande quantité.

Les matériaux sous-stoechiométriques semblent intéressants du fait de leur indice élevé ($n \geq 2,2$) mais, en contrepartie, ils absorbent énormément dans le visible et le proche infrarouge ; ils sont donc difficiles à utiliser pour des applications optiques faibles pertes.

III.2.1.b - Pression totale, débits

Etudier l'influence de la pression totale sur l'indice des oxynitrures implique de fixer les autres paramètres importants à savoir les débits gazeux et les rapports de pressions partielles (P_{O_2}/P_{N_2}).

Nous avons estimé avant toute chose la dispersion du rapport P_{O_2}/P_{N_2} aux différentes pressions de travail (*figure III.7*).

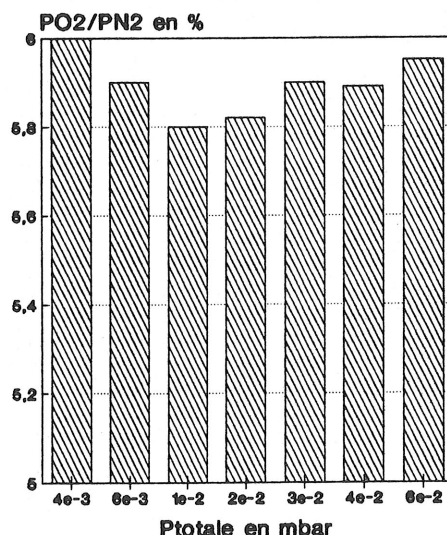


Figure III.7 : Dispersion du rapport P_{O_2}/P_{N_2} aux différentes pressions de travail (débits constants, $P = 2400$ W).

L'écart moyen est de 0,1% : il est principalement dû à la précision des jauges à ionisation mais il est néanmoins négligeable ce qui garantit une étude précise de la pression totale.

On note une forte baisse de l'indice quand la pression augmente (*figure III.9*) : l'étendue de cette variation [1,5 - 1,8] est d'ailleurs intéressante pour la réalisation de gradient d'indice.

Pour expliquer ce résultat, considérons les liaisons $N-N$ et $O-O$ des molécules gazeuses d'oxygène et d'azote dont les énergies de liaisons sont respectivement 9,84 eV et 5,16 eV.

Les liaisons $O-O$ sont donc à peu près deux fois plus faciles à rompre. Or, à forte pression, le nombre de collisions augmente dans le plasma du fait de la baisse de la valeur du libre parcours moyen λ .

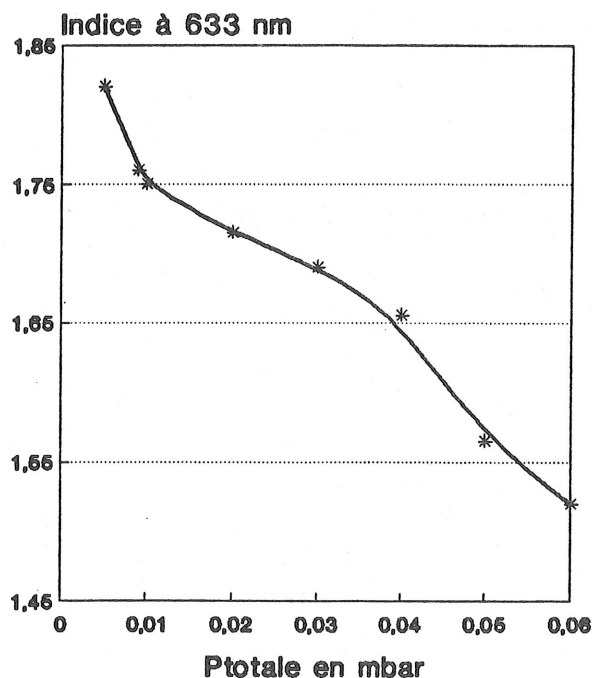


Figure III.8 : Variation de l'indice à 633 nm en fonction de la pression totale (débits constants, $P = 2400$ W, $P_{O_2}/P_{totale} = 4\%$, $P_{O_2}/P_{N_2} \simeq 6\%$).

En effet, λ est défini à la température $T = 300^\circ$ K, par une molécule de 4 \AA de diamètre par^[8] :

$$\lambda \text{ (en m)} = \frac{5,9 \cdot 10^{-3}}{P_{totale} \text{ (en Pa)}}$$

Il est donc inversement proportionnel à la pression totale. A P_{totale} plus grande, les électrons ont une probabilité plus importante d'ioniser une molécule d' O_2 ou d' N_2 . Or, comme l'oxygène est très avide de silicium, la proportion x d'oxygène incorporé dans l'oxynitrure est donc plus grande d'où une baisse de l'indice.

En outre, comme nous l'avons vu précédemment, une très faible pression partielle d'oxygène est nécessaire pour synthétiser les oxynitrures à partir de la cible de silicium ; le débit d'oxygène est donc très faible ($< 1 \text{ cc/min}$). Ces faibles débits sont incompatibles avec la gamme de fonctionnement de nos R.D.M. (débit maximal 100 cc/min) ; ainsi, la régulation des débits est incertaine.

Nous avons donc décidé d'augmenter légèrement les débits gazeux en conservant les pressions partielles constantes ce qui n'a provoqué aucun changement sur les oxynitrures obtenus du fait de la bonne régulation de la pression (augmentation des débits \rightarrow augmentation de la conductance de la vanne).

En ce qui concerne la pulvérisation à partir de la cible de silice, l'accroissement de la pression totale ne serait pas une bonne solution pour pouvoir augmenter la valeur du palier d'indice : en effet, dans ce cas, les atomes d'azote seraient encore moins efficaces pour pulvériser la cible et rompre les liaisons $Si - O$ du fait de l'augmentation des collisions atomiques dans le plasma ; l'effet obtenu serait contraire à celui recherché.

III.2.1.c - Dispersion d'indice

La variation d'indice avec la longueur d'onde est un paramètre déterminant lorsque l'on veut simuler et réaliser des empilements de couches minces sur différents domaines de longueur d'onde (la connaissance de cette dispersion nous est en outre très utile lors de l'utilisation de l'O.M.S. comme nous l'avons expliqué au paragraphe II).

Nous l'avons déterminée par ellipsométrie multilongueur d'onde (ellipsomètre Rudolph Autoel IV). Les résultats pour différents oxynitrides sont résumés sur la *figure III.9* : les mesures sont faites à trois longueurs d'onde d'une lampe à vapeur de mercure (405, 633, 830 nm).

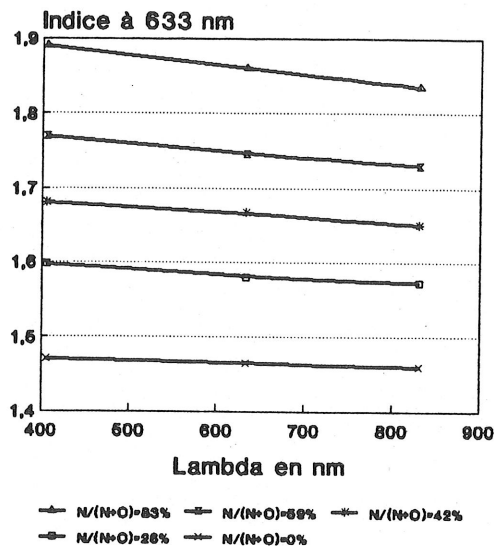


Figure III.9 : Dispersion d'indice d'oxynitrides de compositions différentes
($P = 2400 \text{ W}$, $P_{\text{totale}} = 2.10^{-2} \text{ mbar}$).

On note une variation entre l'U.V. et l'I.R. beaucoup plus importante pour un nitrure d'indice élevé ($\Delta n = 0,1$) que pour un oxynitride proche de l'oxyde d'indice faible ($\Delta n = 0,03$). Nous avons déjà constaté cela pour d'autres oxydes (Ta_2O_5 ($\Delta n = 0,13$) et SiO_2 ($\Delta n = 0,02$)) qui constituent les couches haut et bas indice des empilements optiques classiques. Cette constatation a été vérifiée par ailleurs [15,78].

Comme nous le verrons plus tard, les oxynitrides présentent une absorption dans l'ultra-violet liée au gap optique. Dans ce cas, la variation d'indice dans la bande de transparence (visible, proche I.R.) est souvent exprimée par la loi de Sellmeier [15] sous la forme :

$$n^2 = 1 + \frac{A \lambda^2}{\lambda^2 - B^2} \quad (III.1)$$

où λ est en nm.

Pour les matériaux employés en optique, on utilise le plus souvent un développement de Cauchy pour rendre compte de la dispersion observée :

$$n = C + \frac{D}{\lambda^2} + \frac{E}{\lambda^4} + \dots \quad (III.2)$$

Nous nous limiterons ici à l'ordre 4 en longueur d'onde.

Bien que nous n'ayons que trois points de mesure, les approximations citées sont fidèles à la réalité. En effet, nous avons déterminé les lois de dispersion d'indice théoriques pour le nitrure et l'oxyde avec les deux méthodes ci-dessus par un ajustement des moindres carrés sur les différentes constantes (A, B, C, D, E).

	Sellmeier		Cauchy		
	A	B	C	D	E
nitrure	2,774	139,67	1,941	14 659	$1,686 \cdot 10^8$
oxyde	1,084	92,43	1,442	4255	$-1,073 \cdot 10^8$

Nous avons comparé la validité de ces deux modèles avec nos résultats expérimentaux (figure III.10).

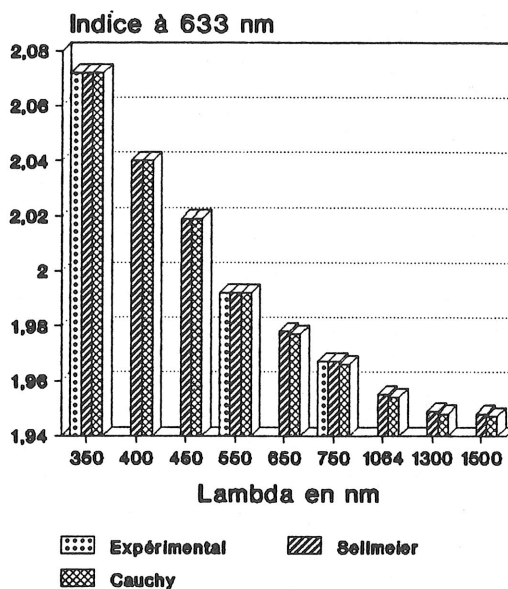


Figure III.10 : Lois de dispersion d'indice pour un nitrure ($N/(N + O) = 100\%$, $P = 2400 \text{ W}$).

Les résultats donnés par les deux lois de dispersion, bien que très différentes en apparence, sont identiques ce qui prouve la fiabilité de ces deux méthodes d'approximation. On note de plus la faible dispersion théorique du nitrure dans l'infrarouge ($\lambda > 1000 \text{ nm}$) : elle est négligeable, ce qui est très intéressant.

Les lois de variation pour un oxynitride de milieu de gamme peuvent être obtenues par une pondération bien choisie des dispersions de l'oxyde et du nitrure ; nous en reparlerons dans le paragraphe suivant.

III.2.2 - Vitesse de dépôt

Comme nous l'avons décrit au paragraphe I, les substrats sont positionnés sur un porte-substrats tournant ; ainsi, ils ne voient la cible que pendant 1/8ème du temps effectif de dépôt. Les valeurs de vitesse données par la suite sont corrigées de ce facteur 8 pour avoir les valeurs réelles (on se place comme si le substrat était fixe au-dessus de la cible).

La figure III.11 montre l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction du rapport P_{O_2}/P_{totale} , à différentes puissances et natures de plasma.

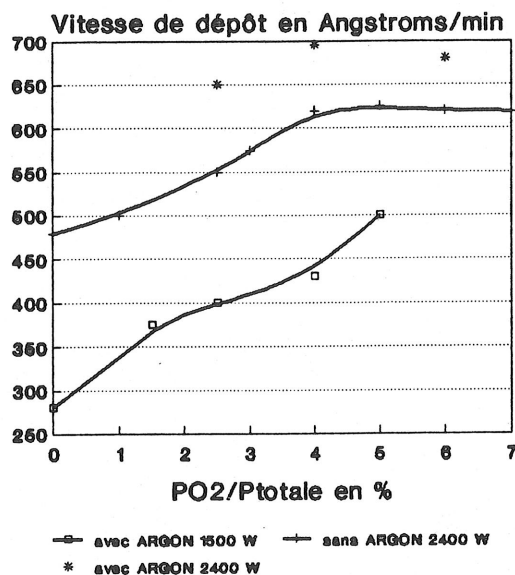


Figure III.11 : Variation de la vitesse de dépôt en fonction du rapport P_{O_2}/P_{totale} , de la puissance et de la nature du plasma ($P_{totale} = 2.10^{-2}$ mbar).

L'augmentation de la puissance implique un accroissement de la vitesse ce qui est logique car les ions incidents plus énergétiques ont un rendement de pulvérisation meilleur, comme l'a constaté H. Dun pour les nitrures [30]. D'autre part, lorsque la proportion d'oxygène augmente dans le plasma, la vitesse de dépôt varie dans le même sens. Ce résultat a aussi été constaté pour des oxynitrides préparés par PECVD [79].

On peut interpréter ce phénomène de plusieurs façons qui conduisent toutes à l'augmentation de la vitesse.

Premièrement, l'oxygène est plus lourd que l'azote ; son rendement de pulvérisation est donc lui aussi plus grand. Pour fixer les idées, pour des ions incidents d'énergie 1 keV, arrivant normalement à la cible de silicium, les rendements de pulvérisation (calculés par la méthode de Matsunami) sont :

- pour les ions oxygène atomiques $Y = 0,502$
- pour les ions azote atomiques $Y = 0,448$

Ces dix pourcents d'écart peuvent contribuer à l'accroissement de la vitesse.

Deuxièmement, comme nous l'avons déjà mentionné, l'importante réactivité de l'oxygène avec le silicium peut aussi participer à ce phénomène. Enfin, et ceci doit être une des raisons principales, la pollution de la cible joue un rôle important. La cible est au départ nitrurée en surface ($P_{O_2} = 0$). Quand la pression partielle d'oxygène augmente, une partie de cet oxygène vient oxyder la surface de la cible : cette dernière devient en surface une cible d'oxynitride et plus P_{O_2} augmente, plus la cible se transforme en une cible d'oxyde. Or, il a été vérifié expérimentalement et théoriquement que la vitesse de croissance obtenue à partir d'une cible de silice est plus importante qu'à partir de nitrure de silicium pour des conditions de dépôt identiques. La vitesse se stabilise ensuite, la cible étant devenue une cible de silice à part entière.

En outre, la nature du plasma est un paramètre très influant. On constate une baisse notable de la vitesse (30%) suivant que le plasma contient ou non de l'argon. L'argon ayant une masse atomique de 40g/mole, son rendement de pulvérisation est très important. Pour comparer aux valeurs données ci-dessus pour l'oxygène et l'azote, le rendement de pulvérisation des ions argon Y_{argon} de 1 keV est de 0,761, soit à peu près 30% supérieur ; ceci explique les différences observées.

Pour les nitrures (*figure III.12*), l'augmentation de la proportion d'azote dans le plasma est synonyme de baisse de la vitesse, comme W. Posadowski l'avait constaté [106].

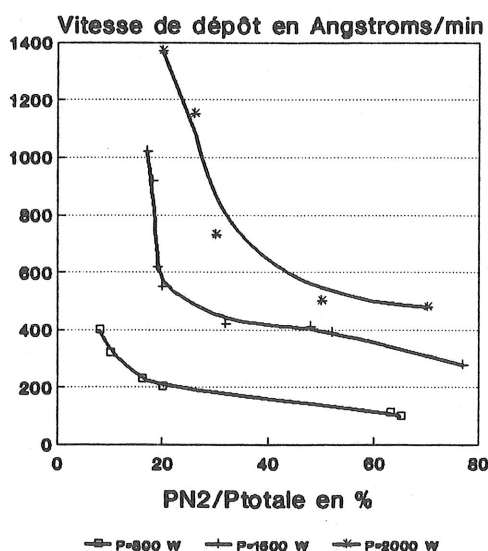


Figure III.12 : Variation de la vitesse de dépôt des nitrures en fonction du rapport P_{N_2}/P_{totale} à différentes puissances (pas d'oxygène, P_{totale} constante.)

Les raisons de cette baisse sont les mêmes que précédemment à savoir premièrement le rôle prépondérant de l'argon comme agent de pulvérisation et deuxièmement la pollution de la cible en surface de plus en plus importante (nitruration).

Enfin, on retrouve sur ces courbes la pression seuil $P_{N_2 \text{ seuil}}$ en-dessous de laquelle les nitrures sont sous-stoechiométriques et les vitesses élevées. L'augmentation de ce seuil avec la puissance est aussi visible.

En résumé, la vitesse de dépôt est fortement liée à la nature de l'oxynitrure synthétisé à savoir :

- si c'est plutôt un nitrure : faible vitesse.
- si c'est plutôt un oxyde : forte vitesse.

III.2.3 - Homogénéité des couches

Les couches d'oxynitrures ont été déposées sur un substrat de silice poli optique, d'un pouce de diamètre de façon à réaliser des cartographies d'indice et d'épaisseur. Le nombre de points de mesure est de 200, tous indépendants les uns des autres car nous avons utilisé le focaliseur de faisceau (25 μm de diamètre).

Les couches analysées remplissent les conditions, dont nous avons parlé au paragraphe II, pour garantir une précision optimale de l'ellipsomètre. D'autre part, les différentes surfaces étaient parfaitement propres (diffusion de la lumière incidente sur d'éventuelles poussières) et surtout parfaitement planes et polies : le substrat doit avoir une faible rugosité pour ne pas entraîner de biréfringence parasite qui viendrait perturber les mesures.

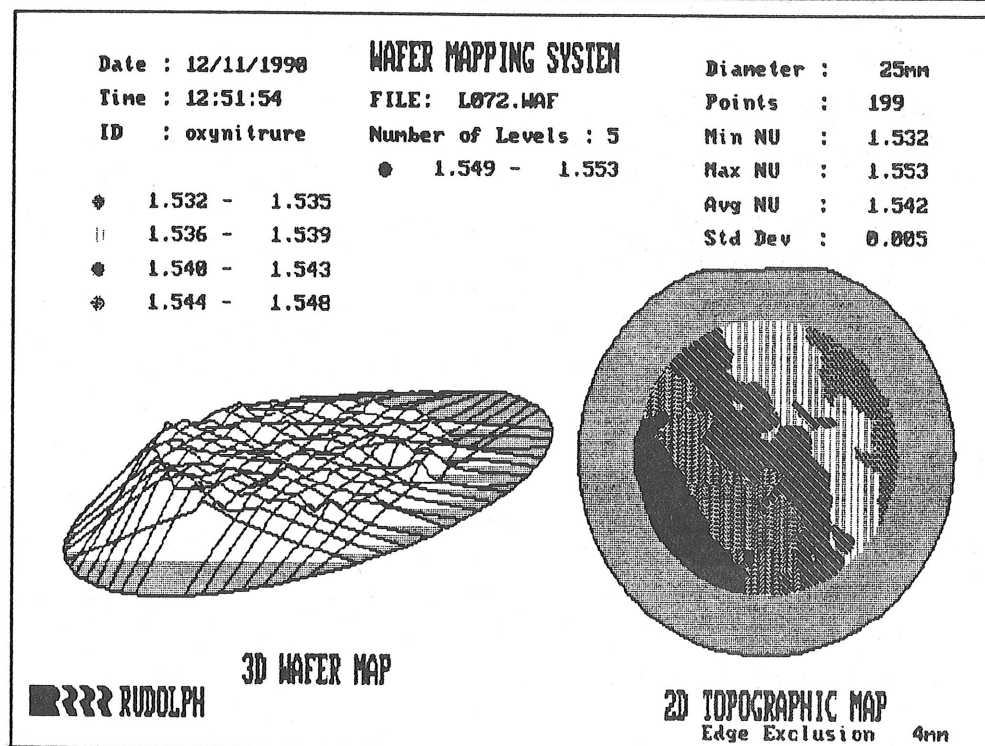
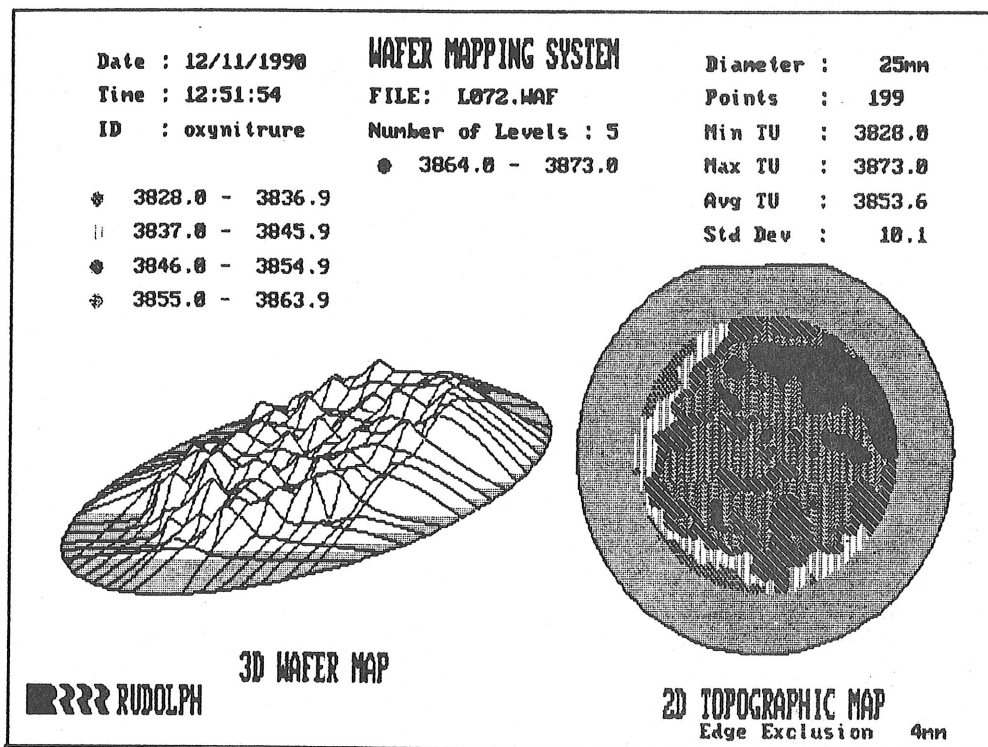
Les résultats obtenus pour un oxynitrure de milieu de gamme sont résumés sur les figures III.13.

On obtient ainsi :

- pour l'indice, la déviation standard est de l'ordre de la précision de l'ellipsomètre soit quelques 10^{-3} . Il n'y a pas d'îlots ayant un indice plus ou moins élevé par rapport au reste comme on aurait pu le craindre étant donné la complexité des phénomènes physico-chimiques existant dans le plasma. Cette méthode de mesure nous renseigne sur un indice moyen de la couche mais pas sur un éventuel gradient en profondeur. Nous évaluerons ce phénomène à l'aide des spectres U.V.-visible-proche I.R. dans la suite.
- pour l'épaisseur, l'homogénéité sur un pouce est de 0,3%, limite inférieure impossible à améliorer étant donnée la configuration du bâti. Ainsi, on note le léger coin en épaisseur de la couche inhérente à la nature du porte-substrats. Afin d'éliminer ce problème, il faudrait que les substrats tournent sur eux-mêmes (planétaire).

Pour évaluer un gradient d'indice en profondeur, il aurait été possible de faire une analyse spectroscopique avec un ellipsomètre multi-longueur d'onde, ce que nous n'avons pas pu faire.

Des mesures du coefficient d'extinction k (partie imaginaire de l'indice) ont été faites ; mais ceci n'est possible que pour de fortes absorbances ($k > 10^{-3}$). Or les valeurs de k pour les oxynitrures sont bien moindres (10^{-4} à 10^{-6}) rendant toute mesure impossible.



Figures III.13 : Cartographie d'indice et d'épaisseur d'un oxynitruure.

III.2.4 - Conclusion

Beaucoup de paramètres sont mis en jeu lors de la synthèse des oxynitrures de silicium (pression, gaz, ...) que nous devons parfaitement maîtriser.

Les couches d'oxynitrures obtenues par pulvérisation R.F. magnétron semblent être de bonne qualité (homogénéité), faciles à déposer car la vitesse de croissance est appréciable ($v \geq 1$ à 2 \AA/s).

Tout le domaine des oxynitrures a été balayé sauf à partir de la cible de silice avec laquelle, néanmoins, nous avons obtenu un bistable en indice. Les variations d'indice sont linéaires ce qui est appréciable pour réaliser de faibles excursions d'indice.

III.3 - Composition des oxynitrures

III.3.1 - Microanalyse X, R.B.S.

- Grâce au microscope électronique couplé à la sonde de microanalyse, nous avons pu observer l'allure des couches d'oxynitrures de silicium. Il n'est apparu aucune direction privilégiée de croissance (pas de croissance colonnaire).

Les couches semblent être de plus très uniformes et denses : ce sont deux des caractéristiques principales des couches obtenues par pulvérisation cathodique. D'après [55], cela est dû au fait que nous travaillons à relative basse pression ($< 5 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$) ; par contre, à forte pression, une structure colonnaire peut réapparaître.

Nos films sont de plus réalisés à température ambiante ; moyennant les observations faites ci-dessus, il y a une forte probabilité pour qu'ils soient amorphes : la structure amorphe correspond à la perte de l'ordre à longue distance, l'ordre à courte distance étant à priori conservé et identique aux formes cristallines existantes.

La structure amorphe a été mise en évidence pour les nitrures déposés par IBS [8] et les oxynitrures déposés par PECVD [10].

Ces affirmations sont confirmées par le fait que jamais il n'a été observé de microcristaux dans les nitrures ou les oxydes de silicium en deça d'une température d'élaboration ou de recuit de 900° C [93]. En ce qui nous concerne, la température du substrat lors du dépôt ne dépasse pas 50° C , donc bien en deça de la limite ci-dessus. Pour les applications optiques qui nous concernent, il est à priori souhaitable que les couches soient amorphes : en effet, elles présentent ainsi des propriétés isotropes avec, si possible, un ordre local voisin de celui du substrat, minimisant ainsi les contraintes : les effets de biréfringence sont ainsi éliminés.

- Les couches d'oxynitrures, d'épaisseur supérieure à 3000 \AA , ont été analysées par microanalyse X (figure III.14).

On constate que les variations des proportions atomiques d'oxygène x et d'azote y varient parfaitement linéairement et de façon inverse (x diminue, y augmente) quand l'indice augmente. Ceci prouve bien que les atomes d'azote viennent remplacer rigoureusement les atomes d'oxygène dans les sites Si pour passer de l'oxyde au nitrure ce qui est confirmé par le fait que le pourcentage atomique de silicium reste constant (autour de 30%) sur toute la gamme des oxynitrures. Cette constatation a été faite pour des oxynitrures préparés par d'autres techniques de dépôt [36,62].

On peut donc raisonnablement penser que le mécanisme de formation mis en jeu est une simple substitution atomique.

D'autre part, on constate que, pour les oxydes, x est voisin de deux : nous sommes donc très proche de la stoechiométrie SiO_2 .

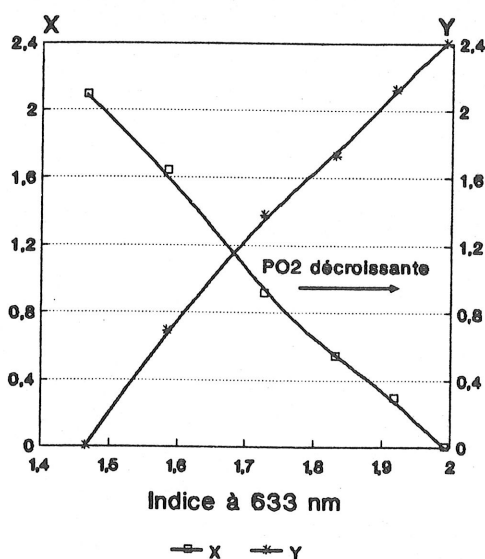


Figure III.14 : Variations des proportions x et y d'oxygène et d'azote dans SiO_xN_y en fonction de l'indice à 633 nm ($P_{\text{totale}} = 2 \cdot 10^{-2}$ mbar).

Par contre, il n'en est pas de même pour les nitrures : en effet, y varie autour de 2,2 (figures III.14 et III.15) ce qui est bien supérieur à la valeur de 1,33 correspondant à un nitrure stoechiométrique.

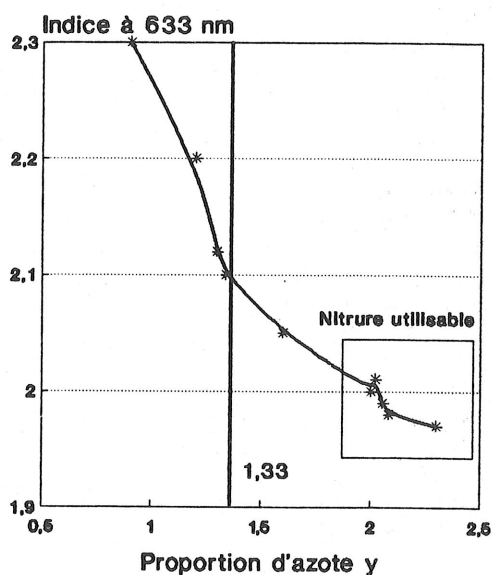


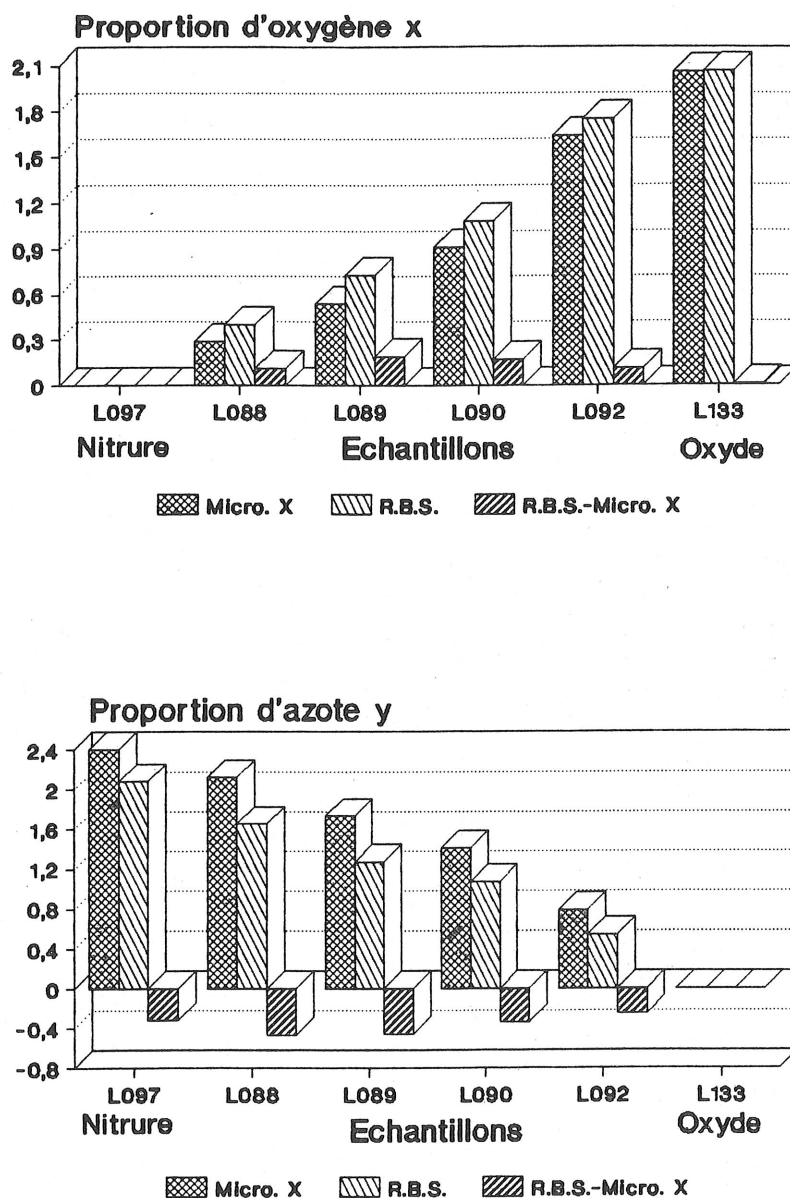
Figure III.15 : Variation de l'indice à 633 nm du nitrure de silicium en fonction de la proportion y d'azote dans SiN_y ($P = 2400$ W, pas d' O_2).

Comme nous l'avons souligné au paragraphe II, la déconvolution du pic d'azote du spectre X n'est pas faite de façon optimale (bruit de fond électronique mal éliminé) d'où une

surestimation de la proportion d'azote et, du même coup, une légère sous-estimation de la proportion d'oxygène (ceci se passe uniquement lorsque l'on analyse un oxynitrure car la détermination de la composition d'un oxyde est parfaitement maîtrisée). Nous estimons cette erreur à 10 voire 15%.

• Pour confirmer ou infirmer ces propos, nous avons procédé à une analyse R.B.S. des mêmes échantillons pour voir si nos couches sont riches en azote.

La technique R.B.S. est la plus couramment utilisée pour les analyses constitutives des oxynitrures comme en témoigne la littérature [15,58,63,80-82]. Les résultats de la comparaison entre les deux méthodes sont résumés sur les figures III.16.



Figures III.16 : Comparatif des résultats obtenus par microanalyse X et R.B.S. sur les proportions d'oxygène x et d'azote y des oxynitrures SiO_xN_y .

La stabilité du pourcentage atomique de silicium a été ainsi confirmée (autour de 30%), comme la surestimation de la proportion d'azote y (*figure III.16*) quelle que soit la nature de l'oxynitride : elle est très marquée même pour le nitrure de silicium ; l'erreur moyenne commise est de l'ordre de 7% ce qui est inférieur à ce que nous estimions précédemment.

De plus, nous constatons que la proportion d'oxygène x des oxynitrides est légèrement sous-estimée par microanalyse X : ceci est uniquement lié au fait que nous déterminons mal la proportion d'azote lors de la déconvolution des pics car, en effet, lorsque l'on analyse un oxyde de silicium, le résultat obtenu est le même pour les deux méthodes d'analyse.

Malgré cette correction, nos couches sont toujours riches en azote comme S. Rigo l'a également constaté^[84].

Souvent, c'est l'inverse qui est observé^[64] et, parfois, la stoechiométrie est même obtenue^[8].

Pour expliquer ce phénomène, il faut préciser le comportement d'un point de vue physique et chimique du plasma R.F..

D'une part, lorsque l'azote est présent dans un plasma R.F., plusieurs espèces se forment dans la décharge lumineuse dont la chimisorption et la physisorption sont possibles. D'autre part, il existe de l'azote sous forme atomique qui est très facilement adsorbé chimiquement en arrivant sur la couche mais aussi physisorbé : cela favorise l'excès d'azote suite aux impacts. Les ions azote N_2^+ ne contribuent pas quant à eux à ce phénomène.

D'autre part, les molécules d'azote N_2 à l'état fondamental n'ont aucune chance d'être adsorbées chimiquement (d'après H. Winters^[84]). Or, comme le libre parcours moyen est bien supérieur à la distance cible-substrat aux pressions de travail usuelles, ces molécules neutres après réflexion sur la cible, arrivent sur le substrat avec une probabilité maximale et une fraction substantielle de leur énergie initiale (créée par l'agitation thermique dans le plasma). Ces particules pulvérisent à nouveau la couche en formation et en supposant que les rendements de pulvérisation de l'azote et du silicium dans la couche amorphe sont voisins, cela favorise la sur-nituration des films. Serizawa et Okamoto ont également mis en évidence ce phénomène^[13].

On peut donc conclure que l'excès d'azote est principalement dû à une incorporation excessive d'azote au niveau du substrat par bombardement bien que la deuxième raison (repulvérisation) ne soit pas si dénué de fondement.

Ces phénomènes ne se produisent pas avec l'oxygène (ou très peu) car, comme nous l'avons déjà dit, le pourcentage d'oxygène gazeux dans le plasma est faible par rapport à celui de l'azote et la réactivité de l'oxygène avec le silicium est bien plus grande. De plus, à la différence de l'azote, l'oxygène subit une adsorption uniquement chimique (réaction avec les atomes de silicium) alors que l'azote peut être très facilement physisorbé. Ainsi, il sera difficile aux molécules neutres de repulvériser cet oxygène (dissociation de $Si - O$ impossible car elle est très stable et énergétique).

Nous n'avons jamais pu réduire cet excès d'azote (4 à 5 %) même en jouant sur tous les paramètres de dépôt, cela bien entendu pour des oxynitrides utilisables pour nos applications optiques (non adsorbant).

- A partir des analyses R.B.S., nous avons eu accès à la densité des oxynitrides (*figure III.17*).

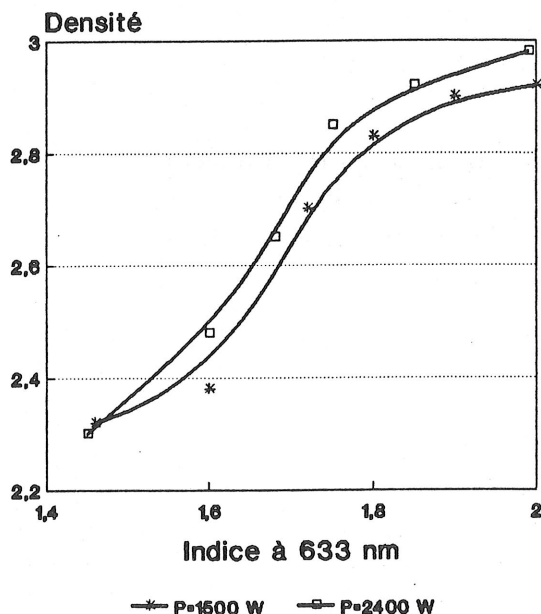


Figure III.17 : Densité des oxynitrides en fonction de l'indice à 633 nm ($P_{\text{totale}} = 2.10^{-2}$ mbar).

Les valeurs obtenues sont conformes à ce que l'on peut trouver dans la littérature à savoir :

- pour un nitrure 2,9 - 3
- pour un oxyde 2,3

pour des films déposés par pulvérisation cathodique.

Néanmoins, ces valeurs sont plus élevées que pour des oxynitrides synthétisés par CVD plasma^[32] mais inférieures à celles des couches déposées par pulvérisation ionique^[8], surtout pour les nitrures.

Les valeurs élevées obtenues en pulvérisation ionique (densité de 3,1) peuvent être attribuées à la nature suprathermique des espèces pulvérisées (ici les ions incidents ont des énergies de l'ordre de 1 keV) et au bombardement de la couche en formation par les ions rétrodiffusés qui pulvérisent et désorbent les atomes d'azote faiblement liés. Ceci explique que ces couches sont presque stoechiométriques contrairement aux nôtres et que leur densité est plus élevée : ce sont des raisons pour lesquelles la pulvérisation ionique fournit les couches les meilleures pour l'optique. D'autre part, on constate une amélioration notable de la densité quand la puissance R.F. augmente, due à l'augmentation de l'énergie des différentes espèces présentes dans le plasma.

Néanmoins, les densités de nos couches amorphes sont bien inférieures à celles des couches cristallines (3,5 pour le nitrure $\alpha - Si_3N_4$).

- La *figure II.8* montre le spectre R.B.S. d'un oxynitrure ; la présence d'argon y est très visible. Nous avons ainsi estimé le pourcentage atomique d'argon implanté dans les couches (il n'y a pas de réaction chimique avec le silicium) suivant les conditions de dépôt (*figure III.18*).

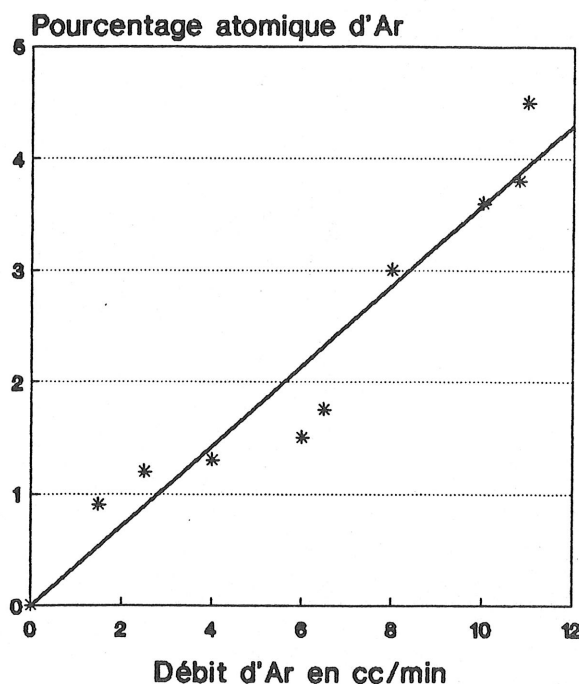


Figure III.18 : Pourcentage atomique d'argon contenu dans les couches d'oxynitrures en fonction du débit d'argon ($P = 2400 \text{ W}$, P_{totale} constante).

On constate que la présence d'argon peut être importante (4-5%) ; en général, elle n'excède pas 1 à 1,5% dans les conditions usuelles de dépôt (faible débit). Certains auteurs ^[84] arrivent même à avoir des valeurs supérieures à 10%.

Ceci est inhérent à la méthode (pulvérisation R.F. magnétron) : les substrats sont en effet en permanence immergés dans le plasma et donc soumis aux bombardements des différentes espèces présentes.

L'incorporation de l'argon peut uniquement se faire au niveau du substrat car aucune liaison chimique ne peut se former entre l'argon et les autres atomes (gaz neutre) lors du parcours entre la cible et le substrat (en fait, l'argon peut éventuellement se lier à l'hydrogène pour former des liaisons $\text{Ar} - \text{H}$; la présence d'hydrogène dans nos couches est analysée dans le paragraphe suivant). Les ions argon incidents sont énergétiques ; ainsi en frappant la cible, ils peuvent être réfléchis en direction du substrat en ayant conservé une partie substantielle de leur énergie initiale. Ils bombardent ainsi les substrats et, du fait de leur masse et de leur énergie élevées, ils peuvent s'implanter interstitiellement dans la couche en formation d'autant plus que la proportion d'argon dans le plasma est élevée ^[111].

Pour cette raison, nous avons décidé de synthétiser les oxynitrures à partir d'un mélange gazeux $\text{O}_2 + \text{N}_2$ pour éviter cette incorporation excessive d'argon. Excepté une baisse de la vitesse de croissance comme nous l'avons vu au paragraphe II, aucune différence notable n'est apparue.

• Enfin, nous avons parlé précédemment de l'homogénéité de nos couches ; nous avons réalisé une étude topographique de nos échantillons en procédant à un balayage de la couche par le faisceau électronique incident du microscope. En analysant chaque pixel, on détermine localement la composition du film et ainsi on peut dresser une cartographie par microanalyse X de la répartition des trois éléments (Si , O , N) sur toute la surface (figure III.19 a).

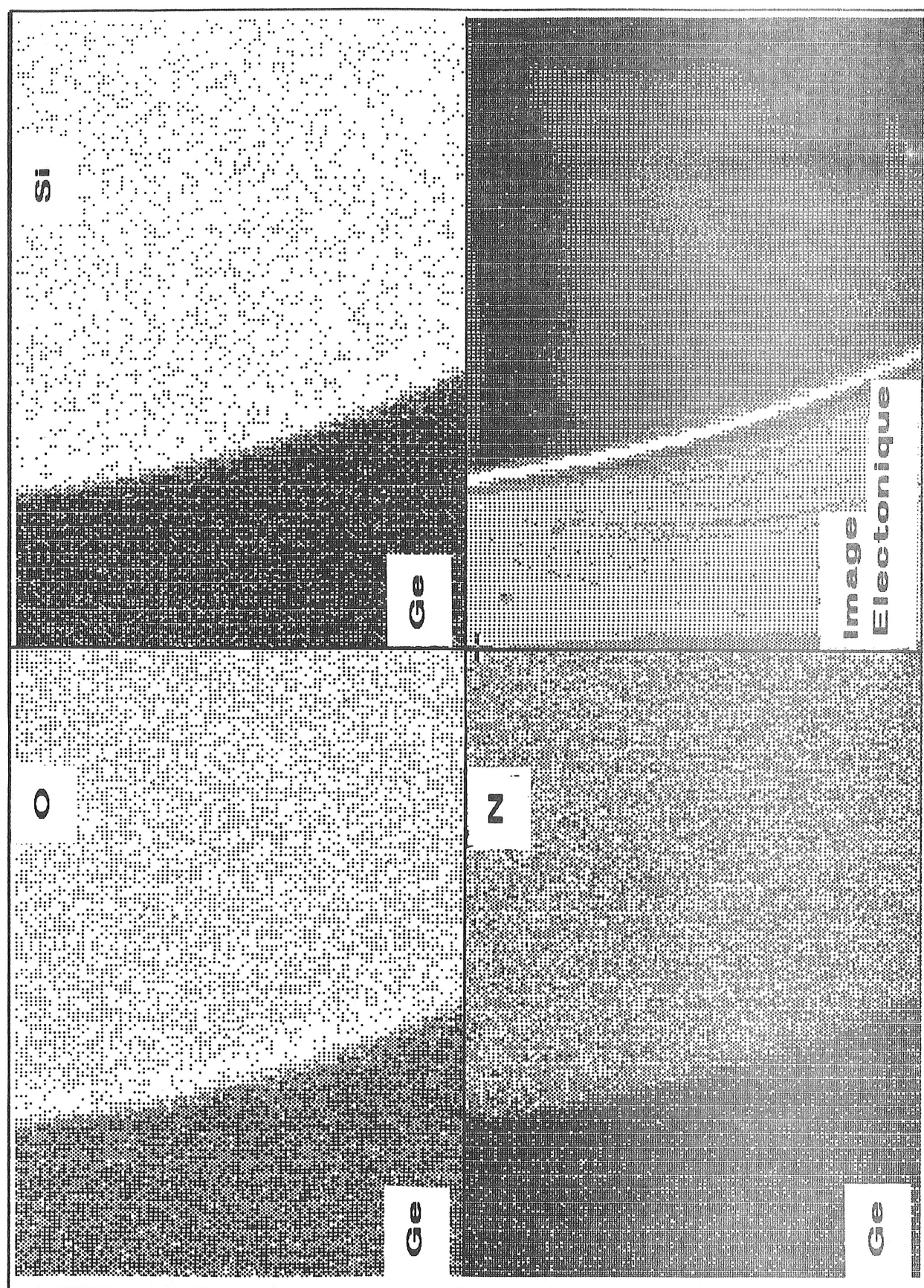


Figure III.19.a : Répartition de l'oxygène, de l'azote et du silicium (mesures sur le bord de l'échantillon, substrat Ge).

On constate l'uniforme répartition des trois constituants ; aucun îlot n'est visible ni de nitrure ni d'oxyde ce qui confirme bien la bonne homogénéité des couches fabriquées par pulvérisation R.F. magnétron.

III.3.2 - Compléments d'analyse : N.R.A. et E.R.D.A.

• La technique d'analyse nucléaire ^[4,8] nous a permis de vérifier les résultats fournis par R.B.S. à propos de la composition des oxynitrures car cette méthode est très fiable pour l'analyse des éléments légers (*N, O*) contrairement aux deux autres méthodes (R.B.S., microanalyse X).

Le tableau suivant résume les résultats obtenus sur le rapport $\frac{O}{O+N}$ caractérisant parfaitement l'oxynitrure car le pourcentage atomique de silicium est quasiment constant.

O/(O + N) R.B.S.	0,21	0,36	0,50	0,76	0	1
O/(O + N) N.R.A.	0,18	0,32	0,51	0,77	0	1

Les résultats sont en parfait accord. Les très petits écarts relevés sont liés aux précisions des deux méthodes (quelques pourcents). La *figure II.9* présente un spectre N.R.A. typique d'un oxynitrure avec les pics caractéristiques de l'oxygène et de l'azote ; mais on s'aperçoit également de la présence d'un pic de carbone ($^{12}C(d,p)$) non négligeable. Nous n'étions pas arrivés à discriminer le carbone des autres éléments légers *N* et *O* par R.B.S. ou microanalyse X comme a pu le faire S. Rigo ^[84].

Les substrats employés pour ces analyses sont en germanium et non en carbone. D'autre part, nous pensons qu'il est fort improbable que cette contamination soit liée à l'analyse elle-même, c'est-à-dire à des polluants présents dans la chambre de l'accélérateur venant perturber les mesures.

Par contre, nous pensons que l'origine de ce carbone est liée au système de pompage de notre bâti : en effet, la pompe primaire pompe en permanence à la sortie de la pompe secondaire turbomoléculaire ; ainsi, il se peut que des remontées d'huile se soient produites, impliquant ainsi une contamination en carbone ^[110]. C'est la seule explication plausible que nous ayons trouvée.

• Un autre type de contamination a été étudié, cette fois par E.R.D.A. : un dosage précis de l'hydrogène contenu dans les couches a été fait. L'E.R.D.A. était le seul moyen mis à notre disposition pour estimer la quantité d'hydrogène. En pulvérisation cathodique, l'hydrogène est uniquement présent, dans le cas le plus favorable, sous forme de traces de très faible importance contrairement à la CVD. Ainsi, il est totalement indécélable par spectrophotométrie infrarouge (voir paragraphe suivant).

La contamination en hydrogène est de l'ordre de 1 à 2%. Elle provient du vide résiduel de la chambre à vide (bien que très bon : 10^{-7} mbar) où il est très difficile d'éliminer toutes les traces de vapeur d'eau qui ont pénétré dans la chambre lors des ventilations à l'air libre.

C'est pourquoi, suite à ces analyses, nous avons décidé d'utiliser un piège à azote liquide ($- 196^{\circ}\text{C}$) pour permettre une descente en vide plus rapide, mais surtout pour piéger toutes les traces d'eau résiduelles et ainsi avoir un vide parfaitement propre.

Cette modification a permis de faire descendre le pourcentage atomique d'hydrogène de façon importante ($[\% H_{at}] < 0,5\%$).

III.3.3 - Pollution de la cible

Nous allons revenir plus en détail sur ce phénomène dont nous avons déjà mentionné l'existence pour expliquer les modifications des vitesses de croissance des oxynitrides.

Une cible, quelle qu'elle soit, soumise à un faisceau ionique ou à un plasma réactif, garde la mémoire du dépôt que l'on vient de réaliser ; ainsi le dépôt suivant subira l'influence de l'histoire de cette cible. L'étendue de ce phénomène est relativement faible ; en effet, la cible change de composition en surface sur quelques dizaines d'angströms.

Ainsi, la cible de silicium que nous utilisons est :

- soit nitrurée quand le plasma contient de l'azote
- soit oxydée quand le plasma contient de l'oxygène
- soit de composition intermédiaire si les deux gaz sont mélangés.

Il n'y a pas que les gaz réactifs qui modifient la cible ; les gaz porteurs comme l'argon, utilisés pour pulvériser, ne réagissent pas chimiquement avec la cible mais ils s'y implantent du fait de leur forte énergie et de leur masse élevée.

Nous avons évalué quantitativement ce phénomène qui peut être très gênant lors de la synthèse de composants optiques (empilements alternant successivement par exemple une couche de nitrure et une couche d'oxyde). Pour cela, nous avons réalisé plusieurs expériences.

- Première expérience : analyse des couches

Après avoir déposé une couche de nitrure, nous avons réalisé une couche très mince ($\simeq 500\text{ Å}$) d'oxyde de silicium sans avoir au préalable prépulvérisé la cible ce qui l'aurait "nettoyée". Nous avons alors analysé cette couche d'oxyde par microanalyse X pour déterminer le pourcentage atomique d'azote présent. Comme la couche est mince, le substrat est donc atteint par les électrons ce qui nous permet de tenir compte des premières couches atomiques où la concentration en azote devrait être plus grande créant ainsi un léger gradient d'indice.

Le résultat fut très positif : $[\% N_{at}] < 1\%$ (limite de détection). Du point de vue de l'analyse constitutive volumique, cette proportion d'azote est faible. Les propriétés optiques de cette couche (indice, absorbance) ne sont apparemment pas modifiées. Par contre, il risque d'y avoir des problèmes lors de la synthèse d'empilements où le rôle des interfaces entre couches est déterminant : la qualité optique du multicouche dépend de la qualité des différentes interfaces (diffusion, absorbance). L'étude de ces interfaces est l'objectif de la deuxième expérience.

Deuxième expérience : étude des interfaces

Pour cela, nous avons réalisé deux tricouches (oxyde-nitrure-oxyde) sur un substrat de silice ; chaque couche fait environ 300 Å . Le premier échantillon a été synthétisé sans faire de

prépulvérisation entre les couches pour estimer l'importance de la pollution de la cible au niveau des interfaces contrairement au deuxième pour lequel un nettoyage de la cible a été réalisé entre chaque couche (il servira de référence).

Ces échantillons ont été alors analysés par S.I.M.S. pour voir la qualité des deux interfaces oxyde-nitride et nitride-oxyde. Faisons un bref rappel de la technique S.I.M.S. (Second Ion Mass Spectrometry) [129].

L'échantillon à analyser, maintenu dans une chambre à vide est bombardé par des ions monoénergétiques. Ainsi, des particules sont pulvérisées de la surface des couches dont certaines sont sous la forme d'ions secondaires. Les ions positifs ou négatifs ainsi créés sont analysés par un spectromètre de masse et sont séparés selon leur rapport masse sur charge (m/e). On peut ainsi réaliser une analyse quantitative des couches.

Mais, dans notre cas, ce qui nous intéresse c'est d'obtenir les profils des concentrations des différentes espèces suivant l'épaisseur car nous voulons estimer la largeur des interfaces. Pour cela, on érode l'échantillon petit à petit avec le faisceau incident en le pulvérisant à très faible vitesse (pour avoir le temps de distinguer les interfaces qui sont très fines) et, en enregistrant les spectres de masse en fonction de la durée de bombardement, nous obtenons les profils des concentrations en profondeur.

Ces analyses ont été réalisées par la société Science et Surface. Expérimentalement, un spectromètre de masse d'ions secondaires à haute résolution (source à métal liquide Ga^+) a été utilisé ; le système est muni d'un canon à électrons de neutralisation. Ce canon a pour but de neutraliser les effets de charges électrostatiques ; cependant, il est relativement difficile d'échapper complètement à ces phénomènes. Le passage d'un milieu isolant à un autre (oxyde-nitride) modifie brusquement l'environnement électrostatique et conduit parfois à une absence totale de signal quelle que soit l'espèce ionique étudiée.

Ce phénomène lié aux isolants, difficilement maîtrisable, rend l'étude des largeurs interfaciales plus complexe. L'analyse a été réalisée sous un vide résiduel de 5.10^{-10} à 10^{-9} Torr.

Comme nous l'avons déjà dit, les tricouches ont été déposées sur des substrats de silice parfaitement polis : on se place ainsi dans le cas d'analyse le plus favorable.

En effet, la rugosité dans le cratère créée par le bombardement ionique incident devient très importante lorsque l'on pénètre en profondeur dans les couches ce qui va limiter la sensibilité de la technique SIMS ; ainsi, en choisissant un substrat de bonne qualité, on ne rajoutera pas une rugosité supplémentaire qui rendrait les mesures très imprécises.

Les espèces ioniques retenues pour les profils sont : $^{28}Si^+$, $^{42}SiN^+$, $^{44}SiO^+$; en effet, les ions $^{14}N^+$ et $^{16}O^+$ ont de faibles taux d'ionisation.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- surface abrasée : $450 \times 450 \mu m$ environ
- surface analysée : $100 \times 100 \mu m$ environ au centre du cratère d'abrasion
- énergie des ions incidents : 9 keV
- vitesse de pulvérisation théorique : $0,5 \text{ \AA/s}$.

Pour nos deux échantillons, trois profils ont été réalisés pour avoir une statistique précise sur la largeur des différentes interfaces. La *figure III.19b* montre un exemple de profil de répartition en profondeur des ions positifs.

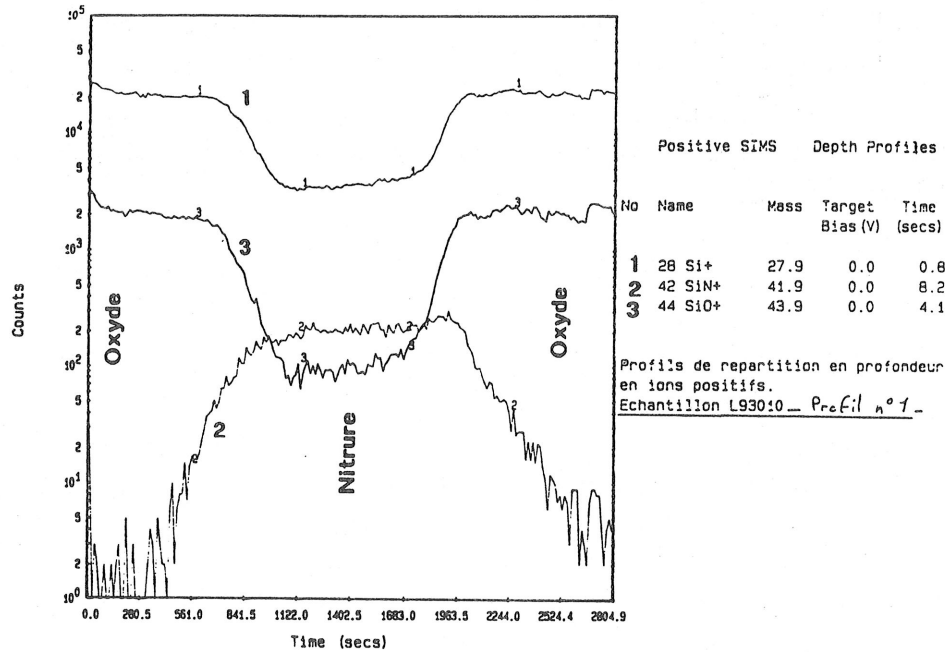


Figure III.19b : Profil de répartition en profondeur des ions Si^+ , SiN^+ et SiO^+ pour un tricouche oxyde-nitrure-oxyde.

On constate que, dans chaque couche (oxyde ou nitrure), les profils pour chaque espèce sont quasiment plats ce qui prouve une nouvelle fois la bonne homogénéité en profondeur de nos couches d'oxynitrure de silicium. On voit de plus, très distinctement les deux interfaces que nous allons analyser.

Le calcul des largeurs interfaciales est effectué sur les ions SiO^+ et sur le rapport SiN^+/Si^+ respectivement pour la première et la deuxième interface ; nous analysons ce rapport car, ainsi, nous nous affranchissons des effets électrostatiques perceptibles sur certains profils.

Pour évaluer les largeurs respectives des interfaces, nous procédons ainsi. Nous déterminons sur chaque profil le temps d'abrasion T_i nécessaire pour atteindre l'interface ainsi le temps d'abrasion ΔT_i correspondant à une variation de 80% à 20% (ou vice-versa) du signal (figure III.19.c).

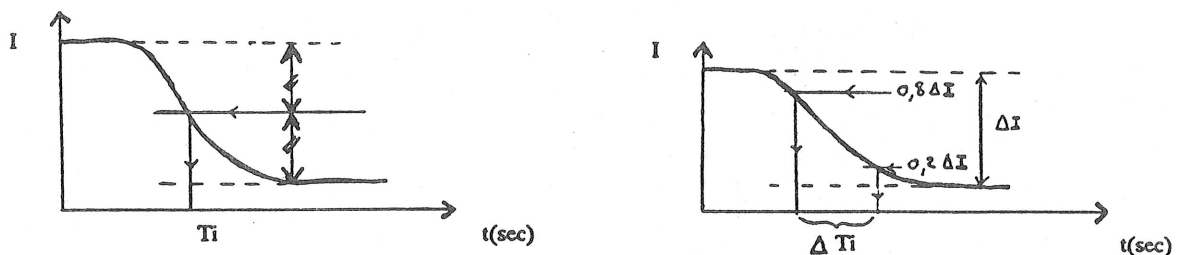


Figure III.19.c : Définition des temps T_i et ΔT_i .

C'est en fait le rapport de ces deux temps $x = \Delta T_i/T_i$ que nous étudions. Les résultats statistiques sont résumés dans le tableau ci-dessous.

	1ère Interface (SiO^+) oxyde - nitrure	2ème Interface ($\frac{Si N^+}{Si^+}$) nitrure - oxyde
échantillon "non pollué"	$\bar{x} = 0,1564$ $\sigma = 0,0280$ $n = 3$	$\bar{x} = 0,1756$ $\sigma = 0,0406$ $n = 3$
échantillon "pollué"	$\bar{x} = 0,1723$ $\sigma = 0,0310$ $n = 3$	$\bar{x} = 0,1903$ $\sigma = 0,0297$ $n = 3$

Par conséquent, au niveau des deux interfaces, ces analyses prouvent bien l'influence néfaste du phénomène de pollution de la cible par les gaz réactifs (oxygène, azote) : chacune des interfaces est d'environ 10% plus large lorsque la cible est polluée (on peut considérer que le temps T_i ne varie pas étant donné sa définition). A partir de ces valeurs, il est difficile d'estimer quantitativement l'accroissement de la largeur des interfaces car les résultats sont donnés sous forme de rapport ; mais il paraît plausible d'évaluer ce phénomène à quelques dizaines d'angströms. Ceci va être confirmé grâce à la troisième expérience ci-après.

On notera enfin que la pollution de la cible par l'oxygène ou l'azote est du même ordre de grandeur.

Troisième expérience : analyse du plasma

Lors de cette expérience, nous n'analysons pas les couches mais le plasma par spectroscopie d'émission (O.M.A) pour déterminer le niveau de pollution de la cible.

Un plasma soit d'argon, soit d'oxygène, soit d'azote est amorcé sur la cible de silicium ($P = 2400$ W). On laisse ensuite repomper pour éliminer tout reste de gaz dans la chambre. Puis, on repulvérise la cible :

- par de l'argon si nous avons de l'oxygène ou de l'azote dans la première phase.
- par de l'oxygène si nous avons de l'argon dans la première phase ce qui va provoquer l'éjection des atomes implantés dans la cible.

On suit alors la décroissance de l'intensité des pics caractéristiques des trois éléments (Ar, O, N) au cours du temps nous permettant d'estimer l'importance de la pollution.

Les trois pics caractéristiques que nous avons observés sont :

- oxygène : pic à 777,3 nm (*figure III.20.a*).
- azote : pic à 244 nm (*figure III.20.b*).
- argon : pic à 763,3 nm (*figure III.20.c*).

Nous avons estimé le temps effectif pendant lequel la cible montrait encore des traces de pollution (détection des pics), grâce aux histogrammes. Il a fallu trouver à quel moment l'intensité des pics et celle du bruit de fond du spectre étaient identiques (entre chaque mesure, il s'écoule 1,3 s).

Le tableau ci-dessous résume les résultats trouvés.

	Oxygène	Azote	Argon
Durée de détection	22 s	19 s	61 s

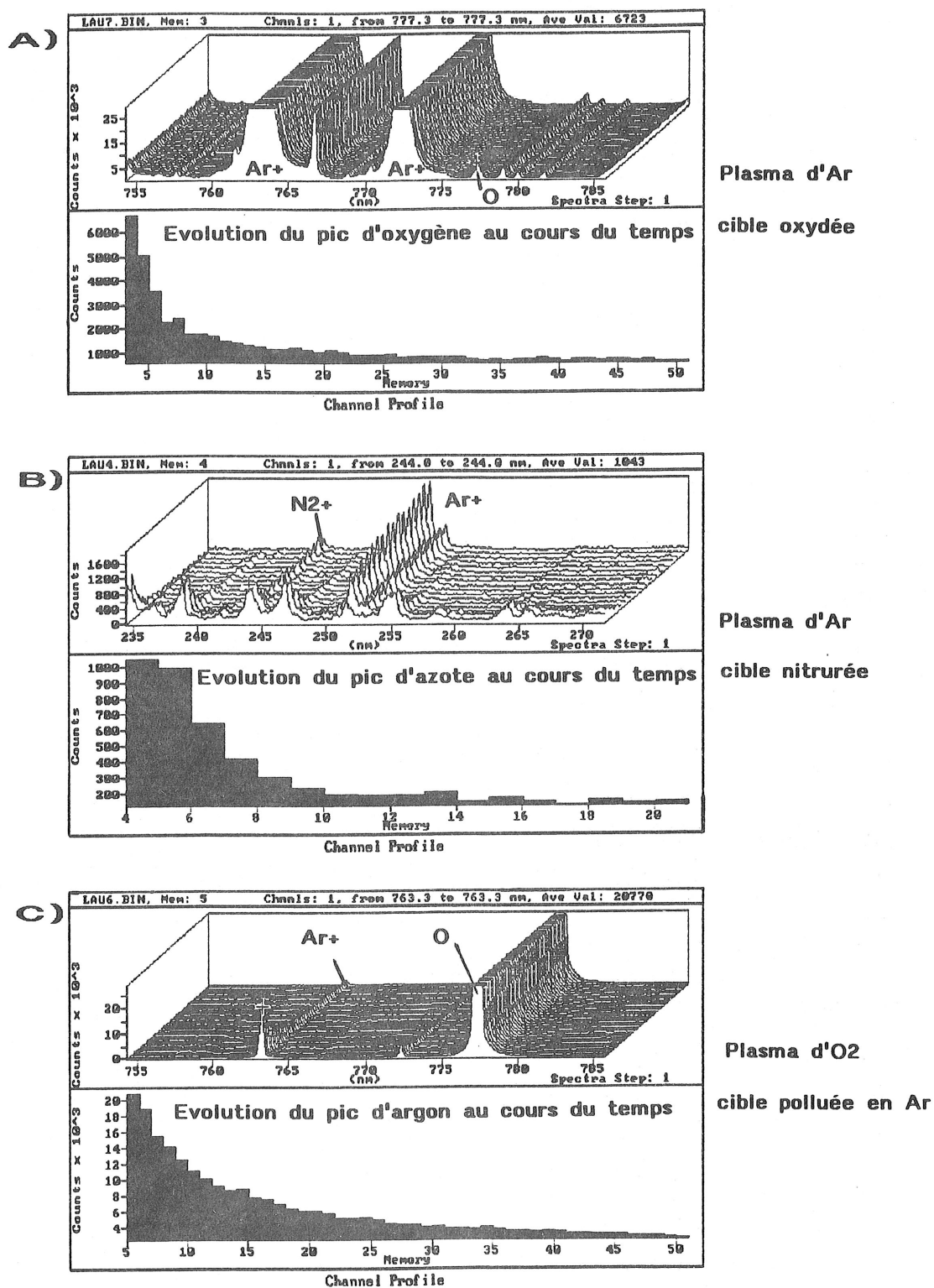
L'oxygène et l'azote se comportent à peu de chose près de la même façon contrairement à l'argon qui est détecté relativement longtemps. Nous pouvons expliquer une partie de l'écart mis en exergue par ce tableau par le fait que la cible polluée en argon a été repulvérisée par un plasma d'oxygène. Or ce dernier possède un rendement de pulvérisation 30% plus faible que l'argon (pour la même énergie incidente), qui a été utilisé pour pulvériser la cible nitrurée ou oxydée.

Cette correction étant faite, il y a toujours une relation du simple au double entre les temps. L'argon est présent à une profondeur deux fois plus importante que l'oxygène ou l'azote. L'argon s'implante dans la cible car il ne réagit pas avec le silicium.

Cette implantation d'argon dans la cible n'est pas très gênante au niveau de la synthèse des oxynitrures car elle ne remet pas en cause leur nature comme la présence d'oxygène ou d'azote.

Il est difficile d'après ces temps de chiffrer exactement l'épaisseur de la cible polluée, connaissant la vitesse de dépôt ($\simeq 6 \text{ \AA/s}$) au niveau des substrats, si les substrats ne tournent pas ; mais il paraît raisonnable de penser que cette épaisseur se situe entre 50 et 100 \AA .

Par conséquent, si l'on veut réaliser des composants de bonne qualité, il s'avère nécessaire de prépulvériser la cible entre chaque couche quelques minutes pour éliminer la pollution engendrée d'une couche à l'autre ; c'est ce à quoi nous nous sommes astreints pour réaliser nos composants optiques à partir des oxynitrures.



Figures III.20 : Spectres O.M.A. montrant la pollution de la cible par : a) l'oxygène ; b) l'azote ; c) l'argon.

III.3.4 - Conclusion

Les différentes analyses constitutives (microanalyse X, RBS, NRA) nous ont permis de mettre en évidence un mécanisme simple de formation (substitution rigoureuse de l'oxygène par de l'azote quand on décrit le domaine des oxynitrures). Cette substitution se fait en outre de façon linéaire garantissant ainsi une bonne reproductibilité. Une estimation des polluants des couches minces a pu être faite par ces analyses (Ar, H, C) nous amenant ainsi à changer quelques conditions de dépôt.

Enfin, nous avons quantifié le phénomène de pollution de la cible de silicium inhérent à la pulvérisation cathodique (pollution par des ions argon énergétiques) réactive (pollution par O_2 et N_2).

III.4 - Etude spectrophotométrique

III.4.1 - Infrarouge

III.4.1.a - Introduction

Nous avons utilisé le spectrophotomètre FTIR Nicolet pour avoir une idée précise des bandes d'absorption des oxynitrures et ainsi corréler l'allure des spectres I.R. aux autres propriétés déjà constatées. Le grand intérêt de cette technique est de pouvoir nous renseigner sur l'éventuelle structure des liaisons de la couche mince déposée en analysant les bandes d'absorption caractéristiques de certaines liaisons atomiques. La présence de polluant peut être aussi détectée si elle est relativement importante (résolution de l'appareil) comme par exemple l'hydrogène. Enfin, une analyse constitutive peut être réalisée par déconvolution des bandes d'absorption ; nous pourrons ainsi comparer ces résultats à ceux obtenus dans le paragraphe précédent. La *figure III.21* présente le spectre infrarouge caractéristique d'un oxynitrure de silicium. Les couches sont déposées sur un substrat de germanium.

Sur ce spectre, nous pouvons apercevoir la principale bande d'absorption de 1300 à 600 cm^{-1} . Elle peut être décomposée en plusieurs bandes correspondant aux vibrations des liaisons atomiques caractéristiques des oxynitrures : $Si - O$ et $Si - N$.

Ces liaisons possèdent plusieurs fréquences de vibrations dues à différents modes vibratoire (*figure III.22*).

Ainsi :

* Pour la liaison $Si - O$ ^[37] :

- à 1060 cm^{-1} : vibration d'allongement dans le plan, assymétrique, visible sur la *figure III.21* ("Stretching").
- à 810 cm^{-1} : vibration de déformation dans le plan, symétrique ou de torsion ("bending").
- à 405 cm^{-1} : vibration de déformation ou de balancement ("rocking").

* Pour la liaison $Si - N$:

- à 840 cm^{-1} : vibration d'allongement visible sur le spectre.

- les autres vibrations (torsion, balancement) ont une intensité trop faible pour être décelées au spectrophotomètre.

* Pour la liaison $N - Si - O$: autour de 1100 cm^{-1} (faible intensité).

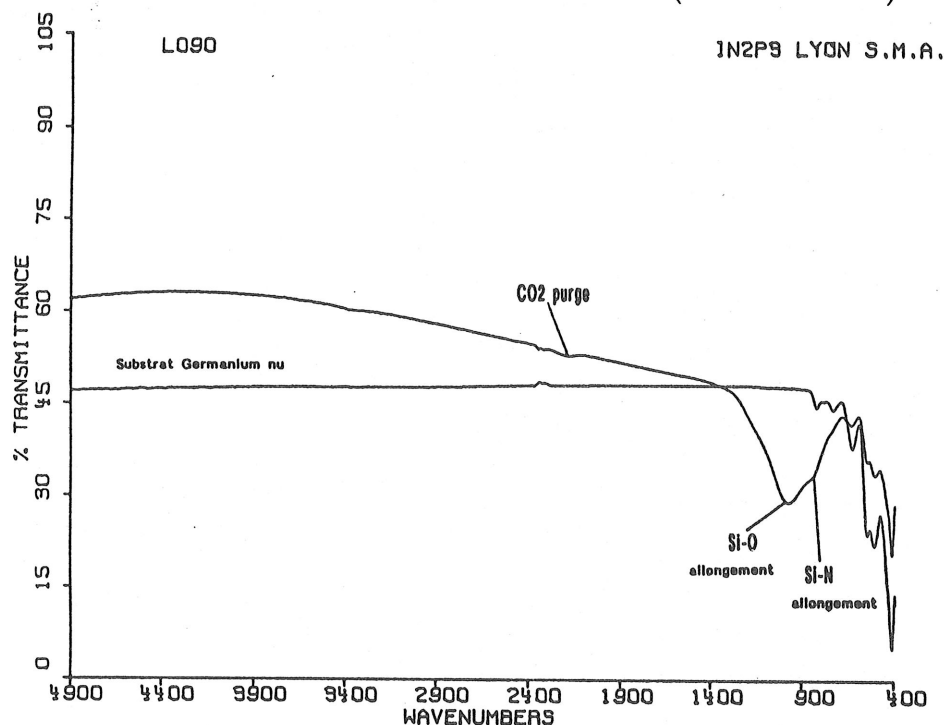


figure III.21 : Spectre infrarouge d'un oxynitride.

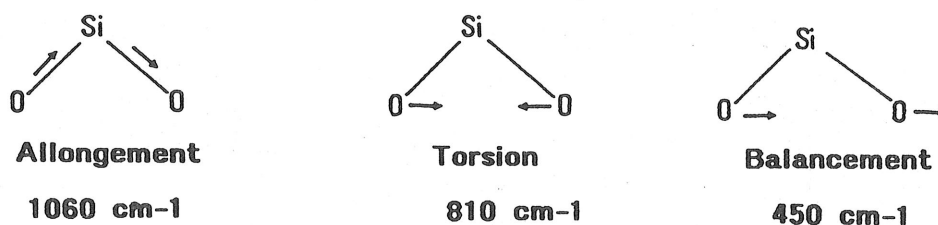


Figure III.22 : Exemple de modes vibratoires des liaisons $Si - O$.

Vers 2400 cm^{-1} , on note un petit pic correspondant au CO_2 de purge : en effet, les échantillons sont placés dans une enceinte où il y a un balayage constant d'air sec pour éliminer d'éventuelles traces de vapeur d'eau et de gaz carbonique dans l'atmosphère ; parfois, si cette purge n'est pas assez longue et efficace, on peut observer un pic résiduel.

En revanche, entre 2000 et 4000 cm^{-1} , on ne détecte rien, ce qui est la preuve de l'absence ou plutôt de la très faible quantité de liaisons $Si - OH$ (3700 cm^{-1}), $N - H$ (3350 cm^{-1}), $Si - H$ (2200 cm^{-1}). La présence de ces bandes est caractéristique de la technique CVD plasma où la proportion d'hydrogène incorporée dans les oxynitrides est importante (décomposition $SiH_4 + NH_3 + N_2O$). La très faible quantité d'hydrogène de nos couches (évaluée à 0,5 % au paragraphe précédent) est indécélable par spectrophotométrie infrarouge.

III.4.1.b - Résultats

Nous avons donc porté notre attention sur la bande d'absorption $1300-600\text{ cm}^{-1}$ citée plus haut. L'évolution de cette bande en fonction de la nature de l'oxynitrure est représentée sur la *figure III.23*.

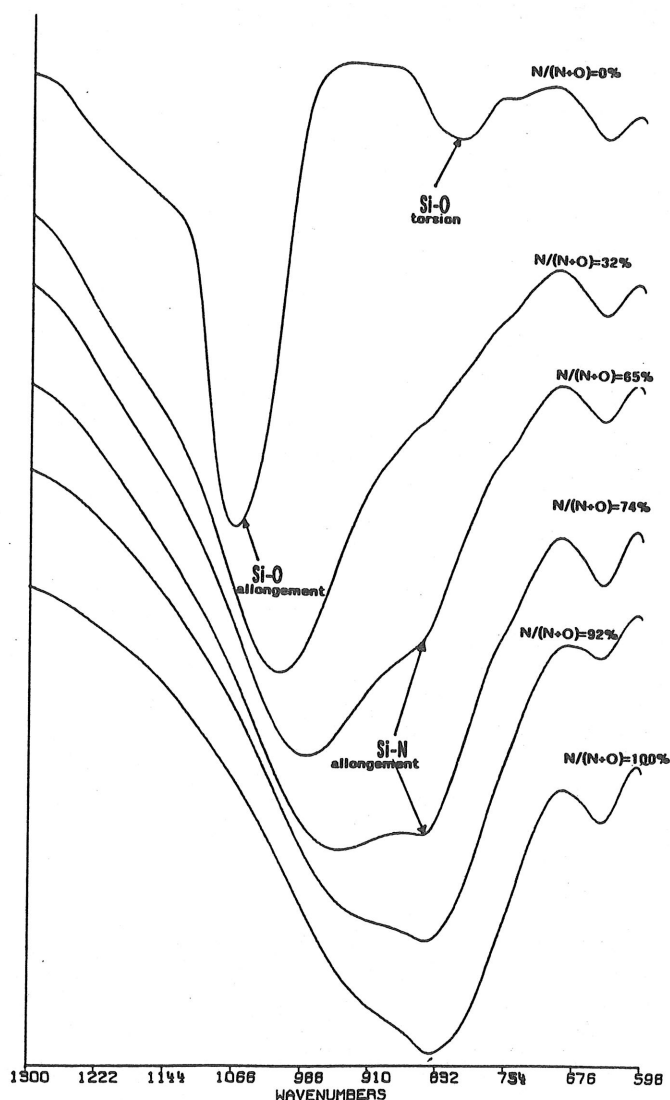


Figure III.23 : Evolution de la bande d'absorption $[1300 - 600\text{ cm}^{-1}]$ en fonction de la nature de l'oxynitrure.

On constate un déplacement vers les basses fréquences du pic $Si-O$ au fur et à mesure que la quantité d'azote présente dans l'oxynitrure augmente. Il apparaît un épaulement au pic $Si-O$ correspondant à la vibration d'allongement de $Si-N$.

Quand on passe de l'oxyde au nitrure, les atomes d'azote viennent se lier aux atomes de silicium dans les sites $Si-O$. Comme l'oxygène est plus électronégatif que l'azote ($Z = 7$ pour N , $Z = 8$ pour O), cela provoque une baisse de la fréquence de la vibration d'allongement $Si-O$. On constate également la largeur importante du pic $Si-N$ par rapport à celle du pic $Si-O$ (il y a un rapport 4).

Ceci est très gênant car, dans cette gamme de fréquence, il existe une faible bande

d'absorption liée à la vibration de la liaison $N - Si - O$ qu'il est impossible de distinguer étant donné les largeurs et les intensités des deux principaux pics (chevauchement).

Mais bien que la présence des liaisons $N - Si - O$ ne puisse être confirmée par cette analyse, on peut estimer qu'il en existe quand même quelques unes [6]. T. Hirao [48] est même arrivé par CVD plasma E.C.R. (Electron Cyclotron Resonance) à observer des pics d'absorption qu'il a attribué aux liaisons $N - Si - O$.

Nous avons précédemment insisté sur le fait que les oxynitrides étaient amorphes. Nous pouvons confirmer cette affirmation grâce à la *figure III.24* [88,90] qui montre le spectre infrarouge de nitrures de silicium cristallins (phase α et β).

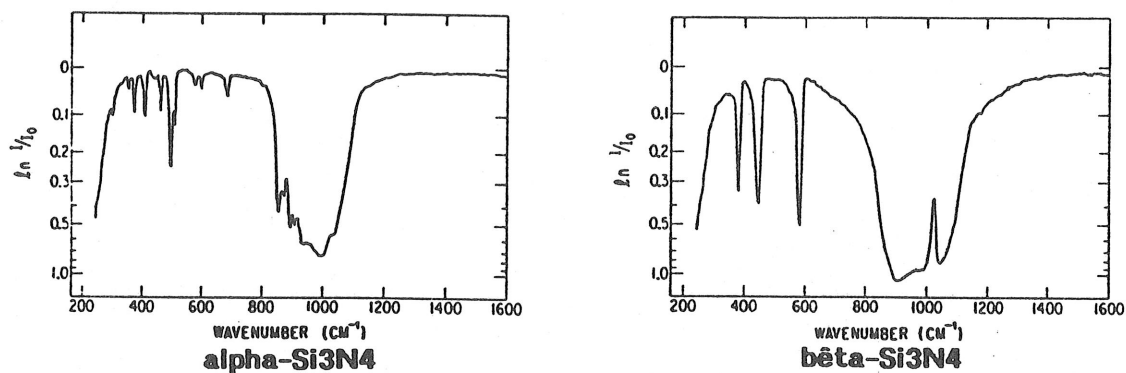


Figure III.24 : Spectres infrarouges de nitrures de silicium cristallins.

On constate une nette différence : les pics très marqués sont dus à des phonons créés par la symétrie du cristal que l'on ne distingue pas sur nos spectres. On pourrait obtenir des cristaux (α ou β) de nitrure à partir d'une couche amorphe en chauffant fortement ($T > 1200^\circ \text{C}$).

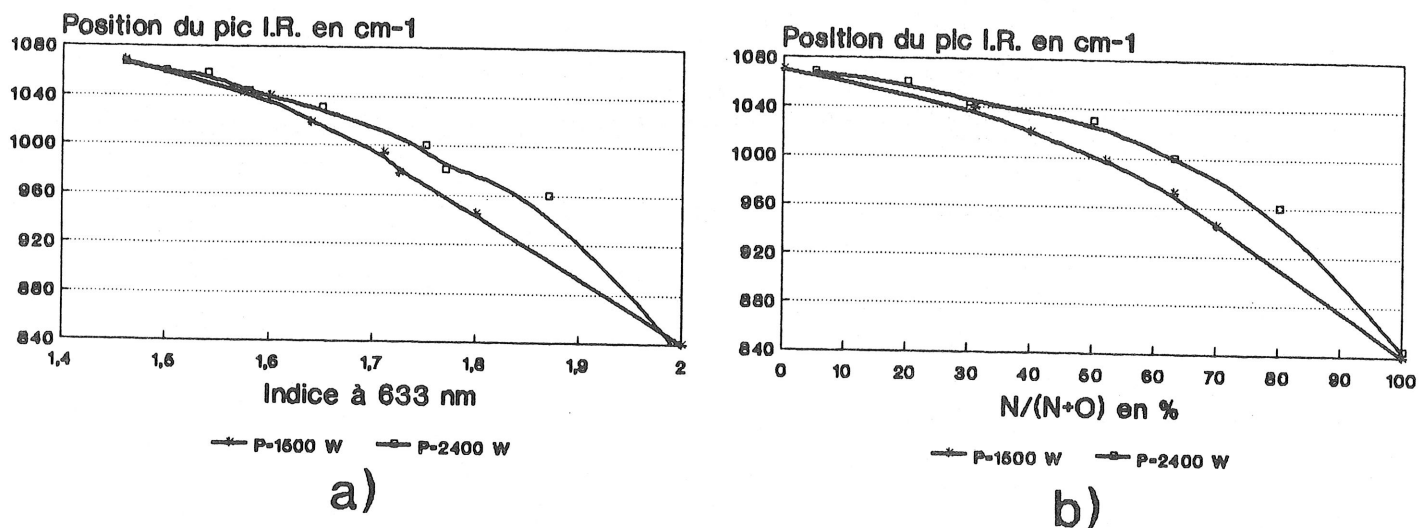
L'évolution des spectres infrarouges étant très monotone et linéaire, nous avons relié la position en fréquence du pic I.R. avec les propriétés optiques (indice à 633 nm) et constitutives (rapport $\frac{N}{N+O}$) des oxynitrides (*figure III.25*).

Le rapport $\frac{N}{N+O}$ représente fidèlement la nature de l'oxynitrure, le pourcentage atomique de silicium étant constant.

La variation de la position du pic I.R. est bien continue et stable quand on passe de l'oxyde au nitrure, preuve d'un mécanisme simple de formation. Ces deux courbes très simples synthétisent toutes les propriétés des oxynitrides, d'où leur intérêt : en effet, à partir d'un spectre I.R., on a une indication précise et rapide de la composition chimique de la couche et de son indice.

Mais le point le plus intéressant est que, quel que soit l'oxynitrure étudié, nous distinguons de façon très nette sur la *figure III.24* la présence des deux pics caractéristiques des liaisons $Si - O$ et $Si - N$. Ceci nous amène à supposer que les oxynitrides de silicium sont en fait des pseudo binaires constitués d'un mélange localement aléatoire d'une phase d'oxyde et d'une phase de nitrure, sans séparation de phase. L'absence de séparation de phase est confirmée par la répartition uniforme des atomes de Si , O , N sur toute la surface de l'échantillon (microanalyse X).

Cette constatation a été faite pour des oxynitrides synthétisés par PECVD [85], par implantation ionique [86].



Figures III.25 : Variation de la position du pic I.R. en fonction : a) de l'indice à 633 nm ; b) de la proportion d'azote $N/(N+O)$ ($P_{totale} = 2.10^{-2}$ mbar).

Comme nous l'avons dit plus haut, nous n'avons pas décelé la présence de liaisons $N-Si-O$ sur les spectres I.R.. Par conséquent, nous supposons que tout l'oxygène est présent sous forme d'oxyde et que tout l'azote est présent sous forme de nitrure, ce que nous nous proposons de vérifier par le calcul. Cette hypothèse n'est toutefois pas partagée par tout le monde car certains estiment ^[62] que l'azote et l'oxygène sont liés au même atome de silicium.

Pour vérifier notre hypothèse, nous allons utiliser l'approximation faite par Bruggeman ^[89,90,104] qui considère que tout l'oxygène est présent sous forme de SiO_2 et tout l'azote sous forme de Si_3N_4 . L'indice n de l'oxynitrure ainsi constitué est supposé être une combinaison linéaire des indices de l'oxyde ($n_1 = 1,46$) et du nitrure ($n_2 = 2$). Nous avons étudié une autre variante de cette approximation qui a été proposée par Gained et al. ^[64], pour voir si les résultats expérimentaux confirmaient bien la théorie, ce qui leverait ainsi tout doute sur la structure des oxynitrures.

Approximation de Bruggeman

Elle est régie par les deux équations suivantes, moyennant l'hypothèse ci-dessous :

$$\frac{V_{SiO_2}}{V_{Si_3N_4}} \times \frac{n_1^2 - n^2}{n_1^2 + 2n^2} + \frac{n_2^2 - n^2}{n_2^2 + 2n^2} = 0 \quad (III.3)$$

$$R = \frac{N}{N+O} = 1,3 \frac{V_{Si_3N_4}}{V_{SiO_2}} \times \frac{1}{1 + 1,3 \frac{V_{Si_3N_4}}{V_{SiO_2}}} \quad (III.4)$$

n_1 (respectivement n_2) est l'indice de réfraction de la silice (respectivement du nitrure de silicium) ; n est l'indice effectif de l'oxynitrure. Dans ces équations, V_{SiO_2} et $V_{Si_3N_4}$ représentent les fractions volumiques de l'oxyde et du nitrure dans la couche d'oxynitrure.

L'équation III.4 convertit le rapport volumique $\frac{V_{Si_3N_4}}{V_{SiO_2}}$ en une fraction atomique d'azote que l'on va pouvoir comparer aux résultats fournis par microanalyse X.

Le facteur 1,3 présent devant le rapport volumique est là pour compenser le déséquilibre existant entre la concentration atomique d'oxygène dans SiO_2 ($4,64 \cdot 10^{22}$ at/cm³) et celle de l'azote dans Si_3N_4 ($5,88 \cdot 10^{22}$ at/cm³).

Approximation de Gained

Cette approximation part des mêmes hypothèses que la précédente, c'est-à-dire que l'oxynitride est un mélange de SiO_2 et de Si_3N_4 .



a et b étant des fractions de moles variant entre 0 et 1. A partir de là, on peut écrire les relations suivantes :

$$\begin{aligned} a + b &= 1 \\ a + 3b &= z \quad (\text{pour } Si) \\ 2a &= x \quad (\text{pour } O) \\ 4b &= y \quad (\text{pour } N) \end{aligned} \quad (III.5)$$

En faisant l'hypothèse que l'indice n de l'oxynitride est une combinaison linéaire des indices de SiO_2 ($n_1 = 1,46$) et de Si_3N_4 ($n_2 = 2$), on peut alors écrire :

$$n = a n_1 + b n_2 \quad (III.6)$$

D'après (III.5) et (III.6), nous pouvons exprimer n en fonction du ratio $R = y/(x + y)$ représentant la proportion d'azote dans l'oxynitride. Il vient alors :

$$n = \frac{n_1}{2} x + \frac{n_2}{4} y$$

ou encore :

$$\frac{n}{x + y} = \frac{n_1}{2} \frac{x}{x + y} + \frac{n_2}{4} \frac{y}{x + y} = \frac{n_1}{2} (1 - R) + n_2 R$$

or :

$$x + y = R y \quad (III.7)$$

et

$$2x + y = 4 \quad (III.8)$$

(III.8) peut encore s'écrire :

$$2(x + y) = 4 + y$$

d'où :

$$2\frac{y}{R} = 4 + y \quad \text{et} \quad y = \frac{4R}{2 - R} \quad (\text{III.9})$$

On obtient finalement en remplaçant l'équation (III.9) dans (III.7) l'indice n de l'oxynitride en fonction du ratio R :

$$n = 2 n_1 \frac{1 - R}{2 - R} + n_2 \frac{R}{2 - R} \quad (\text{III.10})$$

Ces deux approximations ont été confrontées à nos résultats expérimentaux pour voir si nos hypothèses sur la structure de nos couches étaient plausibles ou non (figure III.26).

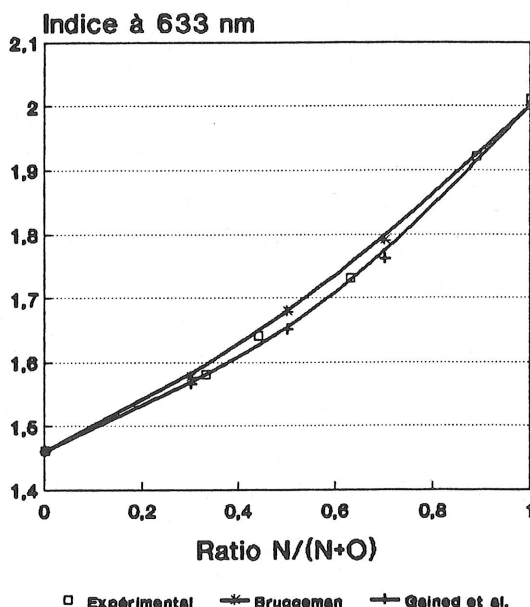


Figure III.26 : Variation de l'indice à 633 nm en fonction de la proportion d'azote $\frac{N}{N+O}$ dans l'oxynitride : comparaison des résultats expérimentaux et de la théorie.

Les deux courbes théoriques interpolent de façon très satisfaisante nos points expérimentaux : l'écart est très minime. Bien que très différentes dans leur approche respective du problème, ces deux interpolations donnent des résultats très semblables ; néanmoins, les valeurs données par l'approximation de Bruggeman sont toutes légèrement supérieures aux valeurs expérimentales.

Nous avons vu, au paragraphe précédent, que les oxynitrides étaient riches en azote. Par conséquent, la concentration atomique d'azote dans le nitrure est supérieure de quelques pourcents à $5,88 \cdot 10^{22}$ at/cm³. Ainsi, le facteur constant 1,3, qui a été rajouté pour tenir compte de la réalité atomique, doit être pris égal à 1,4 voire 1,5. Ceci aura pour conséquence de réduire les valeurs de la courbe de Bruggeman et ainsi de mieux correspondre encore à nos points expérimentaux.

En conclusion, ces résultats prouvent que la structure des oxynitrides peut être interprétée via le système SiO_2/Si_3N_4 .

Dans le cas de la pulvérisation cathodique, ces approximations donnent des résultats probants et semblent dans notre cas très bien correspondre à la réalité. Par contre, leur validité devient très vite contestable lorsque les couches sont synthétisées par d'autres techniques de dépôt comme la PECVD [83]. En effet, J. Schoenholtz a constaté que lorsque la composition du plasma changeait ($NH_3 + N_2O + SiH_4$), il y avait une évolution continue de la composition du film et de la structure des liaisons. Augmenter l'incorporation d'oxygène dans les couches a pour effet de réduire le pourcentage atomique d'hydrogène. C'est pour cette raison que l'approximation de Bruggeman ne peut pas s'appliquer dans ce cas car l'hydrogène fait naître toute une variété de configurations de liaisons dont on ne peut pas tenir compte dans les hypothèses de Bruggeman qui spécifient que l'oxynitrure est une combinaison de SiO_2 et Si_3N_4 . Fort heureusement, l'hydrogène n'est présent dans nos couches que sous forme de traces ($< 0,5\%$) ; ainsi les résultats ne peuvent pas être faussés.

III.4.1.c - Convolution des pics d'absorption

Nous nous sommes intéressés à la bande $1100-750\text{ cm}^{-1}$ où se trouve la principale bande d'absorption d'un oxynitrure du milieu de la gamme. Nous avons convolué cette bande par un programme de simulation de pic d'absorption (Analco) en la décomposant en différents pics correspondants à des liaisons connues, à savoir :

- le mode d'allongement de $Si - O$ vers 980 cm^{-1}
- le mode de torsion de $Si - O$ vers 810 cm^{-1}
- le mode d'allongement de $Si - N$ vers 850 cm^{-1}

Nous n'avons pas tenu compte d'un éventuel pic lié à la vibration de $N - Si - O$. En additionnant les pics élémentaires gaussiens, on obtient la bande d'absorption initiale avec une bonne précision. Nous pouvons, dès lors, remonter à partir de cette analyse à la composition (rapport entre les proportions d'azote et d'oxygène $\frac{N}{O}$) des oxynitrures en comparant les aires respectives des pics d'absorption des liaisons $Si - N$ et $Si - O$. La figure III.27 montre un exemple de déconvolution.

Cette méthode est pratique, bien que fastidieuse, car l'écart type moyen entre les spectres réel et simulé est faible (de l'ordre de $3 \cdot 10^{-3}$). Néanmoins, il faut être très prudent car il est très facile de donner des résultats totalement erronés ce qui pose certains problèmes de fiabilité.

En effet, nous nous sommes aperçu que l'on pouvait trouver plusieurs combinaisons entre les trois pics élémentaires qui donnent toutes un ajustement quasi parfait de la bande d'absorption, même en respectant les largeurs respectives des pics $Si - O$ et $Si - N$. Il faut donc avoir, avant de se lancer dans ce type de convolution, avoir une idée précise de la couche que l'on analyse, surtout pour des composés ternaires comme les oxynitrures, sous peine d'avoir de gros désagréments. C'est tout de même une méthode d'analyse constitutive plus aléatoire que celles que nous avons décrites auparavant.

Une autre source d'erreur de notre programme est qu'il a été à l'origine fait pour déconvoluer les pics des liaisons $C - H$ du "diamond-like" carbone [71]. Lors de la déconvolution, nous soustrayions au spectre initial une ligne de base théorique pour que les niveaux d'absorption aux bornes de l'intervalle d'étude (1100 cm^{-1} et 750 cm^{-1}) soient identiques. Or, cette ligne de base est plus ou moins bien adaptée à cette bande de fréquence ce qui peut créer des erreurs d'ajustement du spectre.

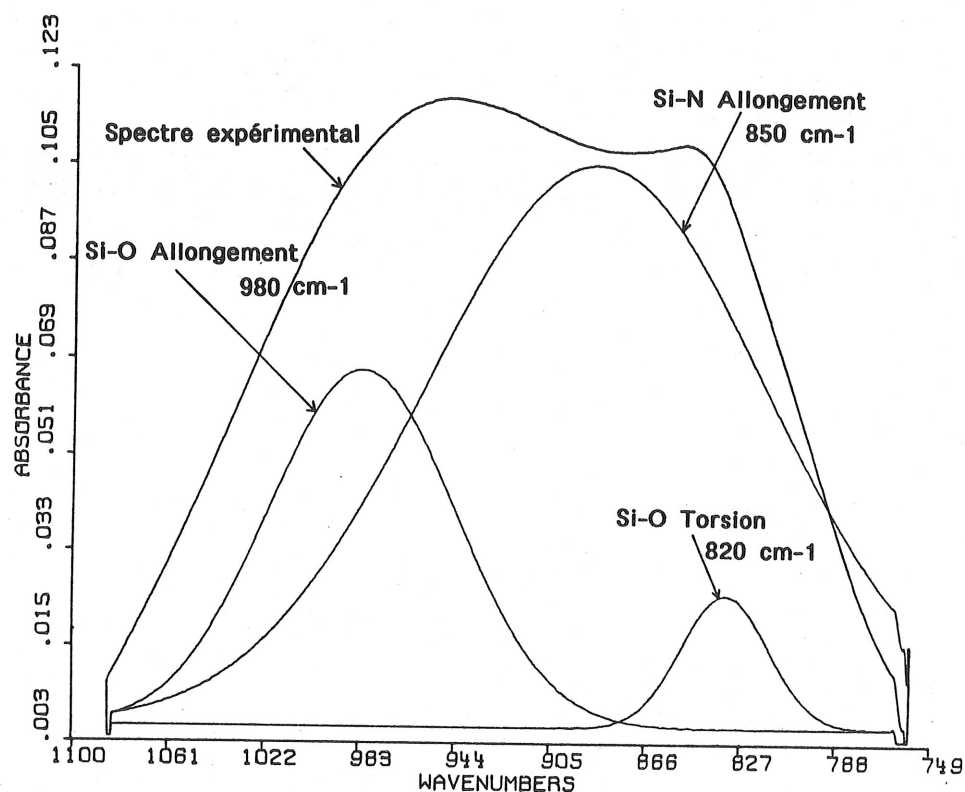


Figure III.27 : Convolution de la bande d'absorption d'un oxynitride.

Néanmoins, nous avons obtenu par cette méthode des résultats cohérents avec ceux trouvés par R.B.S. (tableau ci-dessous).

	$N/N + O$ convolution	$N/N + O$ R.B.S.	Indice à 633 nm
échantillon L089	0,71	0,74	1,829
échantillon L091	0,49	0,45	1,648

III.4.1.d - Mesures d'indice dans l'I.R.

Grâce aux spectres I.R., nous pouvons avoir une idée de l'indice dans l'infrarouge ($2\ \mu\text{m}$ - $25\ \mu\text{m}$). Sur cette gamme de longueur d'onde, la dispersion d'indice est négligeable comme nous l'avons constaté avec les lois de dispersion théoriques trouvées pour l'oxyde et le nitrure (paragraphe III.2.1.c).

En effet, par calcul, on trouve que la dispersion est de $2 \cdot 10^{-3}$ pour un nitrure et seulement $1,5 \cdot 10^{-3}$ pour un oxyde. On peut donc raisonnablement considérer l'indice comme étant constant, ce qui rend notre investigation plus simple. D'autre part, la précision du spectrophotomètre ne nous permettrait pas de voir de si faibles dispersions d'indice.

Pour réaliser cela, une simple mesure de l'écart de transmission $T_{max} - T_{substrat}$ entre les maxima et les minima de transmission (aspect purement interférentiel) nous donne accès à l'indice. L'épaisseur des couches doit être suffisante ($1 \mu m$) pour permettre de voir sur le spectre plusieurs interférences pour obtenir ainsi une bonne précision.

Les couches sont déposées sur des substrats de germanium ; nous avons d'abord déterminé la transmission en intensité du substrat nu en incidence normale, en tenant compte de la face arrière (figure III.28).

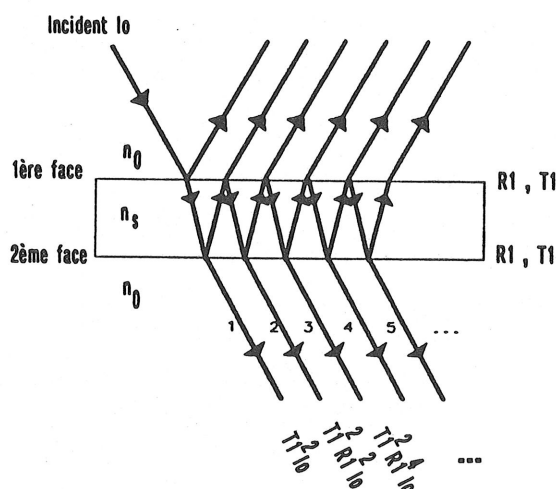


Figure III.28 : Interférences dans un substrat de germanium

(nota : l'incidence est en fait normale ; l'incidence oblique a pour but de rendre plus clair le schéma).

On obtient alors :

$$T_{substrat} = \frac{I_{transmise}}{I_0} = T_1^2 + T_1^2 R_1^2 + T_1^2 R_1^4 + \dots$$

D'où :

$$T_{substrat} = \frac{T_1^2}{1 - R_1^2}$$

R_1 et T_1 sont la réflexion et la transmission en intensité, sous incidence normale, de l'interface air-Ge et Ge-air car les deux interfaces ont des réflexions et des transmissions identiques en intensité mais pas en amplitude. On a ainsi :

$$R_1 = \left(\frac{n_o - n_s}{n_o + n_s} \right)^2 \quad \text{et} \quad T_1 = 1 - R_1$$

(ici $n_o = 1$ pour l'air)

d'où :

$$T_{substrat} = \frac{2 n_s}{n_s^2 + 1}$$

Pour un substrat de germanium, $n_s = 4$ dans l'infrarouge. Ainsi :

$$T_1 = 64\%, R_1 = 36\%$$

et :

$$T_{substrat} = 47,05\% = \text{constante dans l'infrarouge}$$

Maintenant, si l'on dépose une couche d'indice n sur ce substrat, des interférences apparaissent entre la couche et le substrat ; la valeur maximale de la transmission en intensité est définie par ^[92] :

$$T_{max} = T_1 \left(1 - \left(\frac{n_o - \frac{n^2}{n_s}}{n_o + \frac{n^2}{n_s}} \right)^2 \right) \quad \text{en incidence normale} \quad (III.11)$$

Le facteur T_1 est dû à la face arrière du substrat.

Sur la *figure III.29*, nous avons représenté $T_{max} - T_{substrat}$ en fonction de l'indice n d'une part à l'aide de la formule III.11 et d'autre part à l'aide du programme de simulation de couche mince P.I.L. dans l'infrarouge.

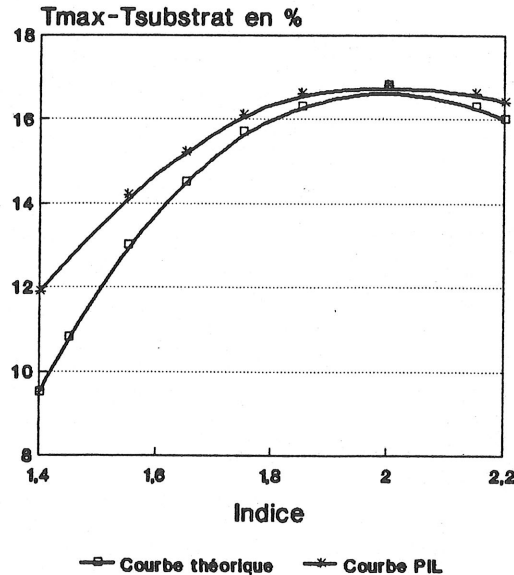


Figure III.29 : $T_{max} - T_{substrat}$ dans l'I.R. en fonction de l'indice n de la couche (substrat germanium).

On note un certain écart entre la courbe théorique et la courbe simulée, ce que nous n'expliquons pas ; c'est pour cette raison que nous avons fait confiance à la formule III.11 qui est rigoureuse.

Le seul inconvénient de cette méthode de mesure d'indice est que la courbe de la *figure III.29* est symétrique : ainsi, un indice de 2,05 ou de 1,95 donne le même résultat. Cette méthode ne peut donc pas être utilisée seule comme moyen de détermination d'indice sous peine d'avoir des résultats erronés ; elle doit être couplée à une autre technique (ellipsométrie) pour lever tout doute.

Nous ne sommes pas gênés par ce problème car l'indice maximale de nos oxynitrures est de 2,01 à 633 nm donc bien inférieur dans l'infrarouge (voir dispersion d'indice) ; des nitrures synthétisés par d'autres techniques de dépôt peuvent avoir des indices de 2,1 dans le visible donc proche de 2 dans l'infrarouge.

Le tableau ci-dessous synthétise les résultats trouvés pour un nitrure, un oxynitrure ($N/(N+O) = 50\%$) et un oxyde par la méthode interférentielle (formule III.11) que nous venons d'exposer et par les lois de dispersion. Les résultats sont identiques, à la troisième décimale près, prouvant une nouvelle fois la validité des formules de dispersion d'indice.

	Oxyde	Oxynitrure $N/(N+O) = 50\%$	Nitrure
Indice à 633 nm (ellipsomètre)	1,465 $\pm 2.10^{-3}$	1,643 $\pm 2.10^{-3}$	1,990 $\pm 2.10^{-3}$
Indice dans l'I.R. (2 - 25 μm)	1,450 $\pm 10^{-3}$	1,620 $\pm 10^{-3}$	1,950 $\pm 10^{-3}$
Indice estimé dans l'I.R. (lois de dispersion)	1,444 $\pm 2.10^{-3}$	1,611 $\pm 6.10^{-3}$	1,946 $\pm 2.10^{-3}$

La dispersion de l'oxynitrure ci-dessus a été obtenue en faisant une combinaison linéaire de celle de l'oxyde et du nitrure en utilisant l'approximation de Bruggeman (50 % oxyde, 50% nitrure). Les indices théoriques et mesurés à partir des spectres I.R. sont identiques confirmant une nouvelle fois le bien fondé de ce modèle.

III.4.1.e - Oxynitrures par C.V.D. plasma

Ils ont été synthétisés par décomposition assistée par plasma d'un mélange de SiH_4 (quelques pourcents), d' O_2 et de N_2 en proportions variables. Comme nous l'avons déjà précisé, le gaz apportant les atomes d'azote le plus communément utilisé est NH_3 ^[25,97] car certains auteurs estiment que les dépôts avec N_2 sont moins contrôlables ^[30] ; par contre, l'avantage de l'azote est que les dépôts d'oxynitrures ainsi obtenus ont moins d'hydrogène incorporé, qui peut être gênant pour certaines applications (passivation).

L'hydrogène se lie au silicium et à l'azote principalement pour former des liaisons $Si-H$ et $N-H$. Les vibrations de ces liaisons sont parfaitement visibles sur le spectre de la *figure III.30* :

- liaison $Si-H$: vibration d'allongement à 2200 cm^{-1}
- liaison $N-H$: vibration d'allongement à 3300 cm^{-1} .

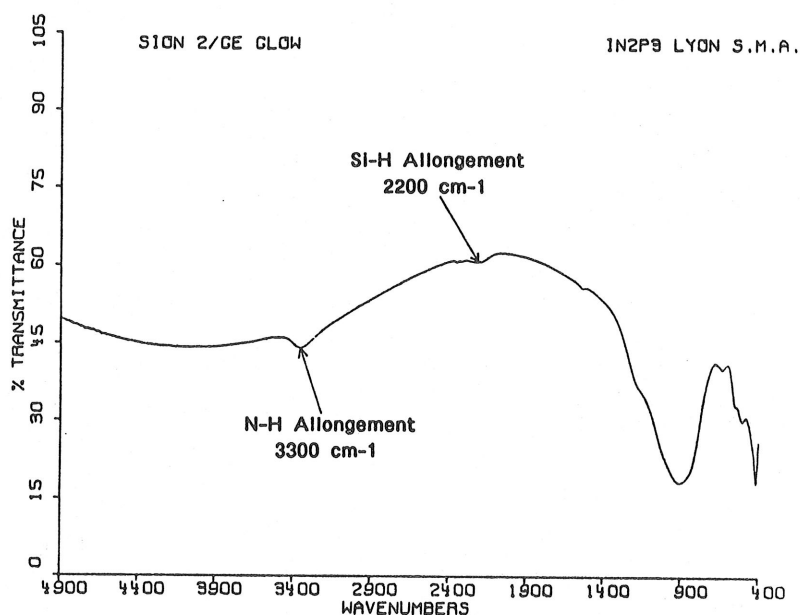


Figure III.30 : Spectre I.R. d'un oxynitrure élaboré par C.V.D. plasma.

Ce qui est étonnant, c'est la quasi absence d'un pic dû à la vibration de la liaison $O-H$. On peut donc penser que tout l'oxygène présent est complètement lié au silicium par des liaisons $Si-O-Si$ du fait de la grande symétrie du réseau de SiO_2 mais aussi du fait d'une forte énergie de liaison et d'une grande stabilité.

La présence d'hydrogène est relativement importante (10 à 20%) selon les conditions de dépôt : nous avons déterminé par déconvolution ce pourcentage. On peut diminuer cette proportion d'hydrogène en chauffant soit pendant le dépôt ($T = 300^\circ\text{C}$ [29]), soit après le dépôt très fortement ($T \geq 900^\circ\text{C}$ [20,25]) pour permettre à l'hydrogène faiblement lié au silicium d'être éliminé de la couche (les liaisons $N-H$ sont beaucoup plus stables : énergie de liaison double). Nos fours ne nous permettaient pas d'atteindre ces températures si bien que nous n'avons pas pu mettre en évidence une baisse du pourcentage atomique d'hydrogène après recuit.

Mais le point le plus intéressant fourni par cette figure, c'est que la bande d'absorption des oxynitrures ne présente plus d'épaule caractéristique de la présence simultanée des liaisons $Si-O$ et $Si-N$, comme pour les couches déposées par pulvérisation R.F. magnétron (*figure III.23*). Ceci est la preuve que les structures des oxynitrures obtenus par ces deux techniques diffèrent légèrement ; un autre réseau de liaisons est présent ($N-Si-O$ peut-être). On peut raisonnablement penser que cette différence est liée à la présence de l'hydrogène dans les couches [83] ; dans ce cas, les modèles de constitution que nous avons exposés ne sont plus rigoureusement valables.

III.4.2 - U.V. - visible - proche infrarouge

III.4.2.a - Introduction

L'analyse dans cette gamme de longueur d'onde a été faite avec le spectrophotomètre Lambda 9 de Perkin-Elmer sur les couches d'oxynitrures déposées sur un substrat de silice de 1 pouce.

En exploitant ces spectres, nous avons eu accès au gap optique, à la dépendance spectrale de l'absorbance des oxynitrures. Ces mesures d'absorbance ont été vérifiées avec les bancs à "effet mirage" (633 nm, 1064 nm). Enfin, d'éventuelles inhomogénéités d'indice (gradient) peuvent être détectées.

III.4.2.b - Gap optique

Le gap optique (en eV) correspond à l'énergie qu'il faut fournir aux électrons de la bande de valence pour les faire passer dans la bande de conduction. Plus cette énergie est importante, plus la couche amorphe peut être considérée comme isolante.

Du point de vue de l'optique, la valeur du gap régit l'absorption des couches. La détermination de cette quantité est importante car elle permet de savoir à quelle longueur d'onde les oxynitrures sont totalement absorbants et ainsi de prévoir si certaines applications dans l'ultraviolet sont possibles.

Sur la *figure III.31* sont représentés les spectres d'oxynitrures de différentes compositions.

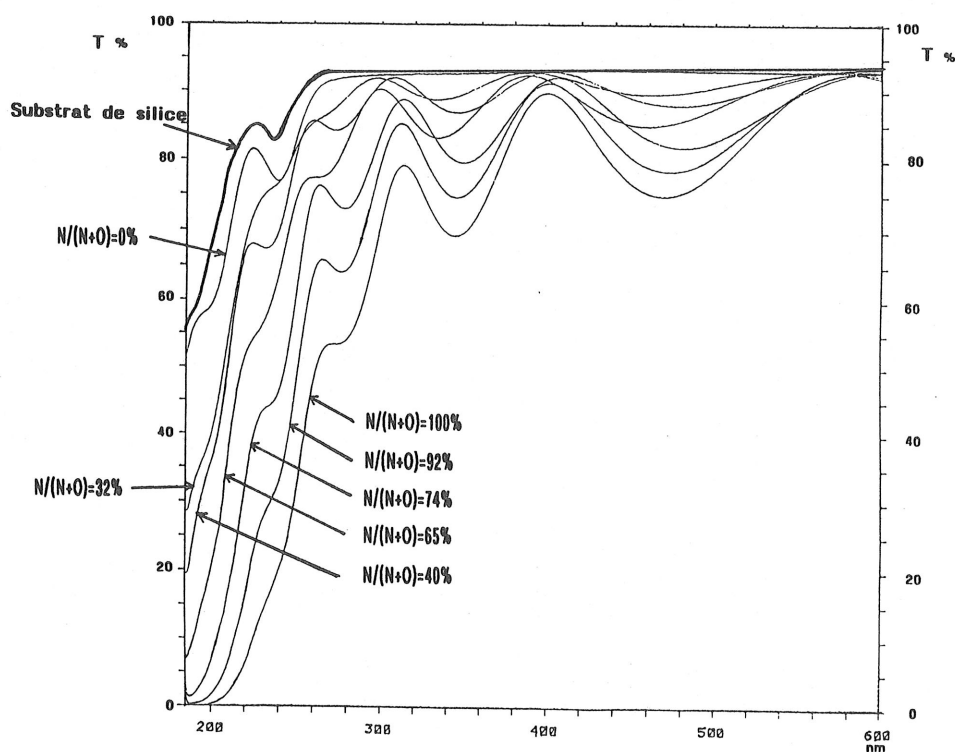


Figure III.31 : Spectres U.V. - visible - proche I.R. en transmission d'oxynitrures de silicium.

On peut aisément noter une nette augmentation de l'absorbance dans l'ultraviolet quand on passe de l'oxyde au nitrure : la longueur d'onde de coupure λ_c augmente et, du même coup, le gap E_G décroît car :

$$E_g \text{ (eV)} = \frac{h.c}{\lambda_c}$$

où :

- c vitesse de la lumière
- h constante de Planck

Pour déterminer E_G à partir des spectres ci-dessus, nous avons utilisé la loi de Tauc qui est la plus communément employée [27,57,80,98]. Cette loi est définie par la relation :

$$(\alpha E)^{1/2} = B (E - E_G)$$

où :

- α coefficient d'absorption
- B constante dépendant du matériau.

A partir des spectres de la *figure III.31*, en nous plaçant dans la zone de forte absorption qui est linéaire (200 - 250 nm), on peut évaluer la courbe $\alpha = f(\lambda)$ (dépendance spectrale du coefficient d'absorption).

Nous pouvons alors tracer, à partir d'un programme informatique, la droite $(\alpha E)^{1/2} = f(E)$ et, en l'extrapolant à $\alpha E = 0$, on détermine E_G . Pour cela, il faut que les couches soient épaisses (1 à 1,5 μm) afin que les longueurs d'onde de coupure soient visibles sur le spectre. Les résultats obtenus sont résumés sur la *figure III.32*.

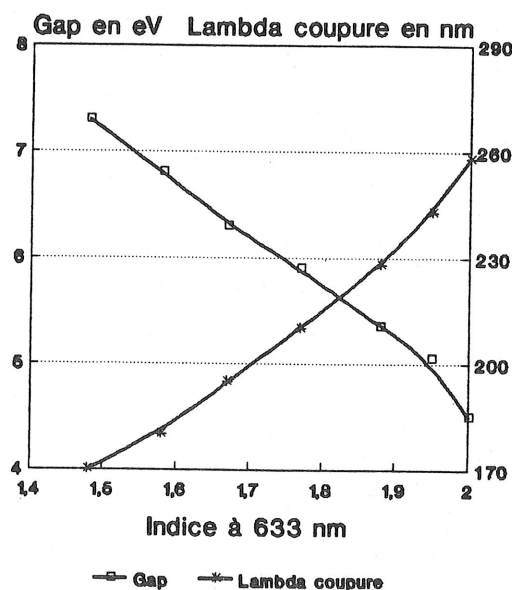


Figure III.32 : Evolution du gap optique suivant la nature de l'oxynitrure.

On constate une forte baisse des valeurs du gap entre l'oxyde (7,5 - 8 eV) et le nitrure (4,5 eV), en accord avec celles données par la littérature [10]. Cette variation est continue et

presque linéaire ; il a été ainsi établi par K. Hubner que l'énergie de gap est un indicateur très sensible de la présence d'oxygène dans le composé.

Suivant la nature de l'application utilisant les oxynitrures, il se peut que l'on désire conserver les propriétés optiques du composé (indice) tout en voulant un gap optique supérieur. Pour cela ^[56], on peut rajouter dans le plasma de l'hydrogène ; ainsi, par exemple, un nitrure peut avoir un gap de 5,5 eV à 6 eV avec une concentration atomique de 25%, l'indice quant à lui étant quasiment inchangé. L'hydrogène provoque une modification des états électroniques localisés présents dans le gap en renforçant certaines liaisons faibles.

III.4.2.c - Dispersion d'indice, gradient d'indice

• La dépendance spectrale de l'indice a été trouvée par ellipsométrie et ainsi des lois de dispersion ont pu être établies. A partir des spectres U.V. visible - proche I.R., il est aussi possible de la déterminer ^[12]. On voit sur la *figure III.33* le spectre en nombre d'onde d'un nitrure d'épaisseur 9000 Å (pour que l'on ait assez d'interférences) déposé sur un substrat de silice.

Pour se rendre compte de la dispersion d'indice, il suffit d'évaluer l'écart en nombre d'onde $\Delta \sigma$ entre les maxima ou les minima successifs car on sait que :

$$\Delta \sigma = \sigma_2 - \sigma_1 = \frac{1}{2n e}$$

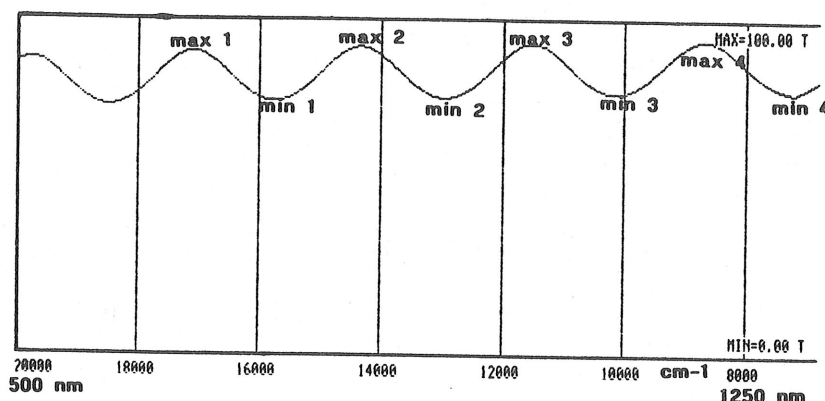


Figure III.33 : Spectre en nombre d'onde d'un nitrure de silicium.

Ainsi, nous avons évalué :

$$\begin{aligned} \Delta \sigma_1 &= \text{max 1} - \text{max 2} = 2747 \text{ cm}^{-1} & \Delta \sigma_4 &= \text{min 1} - \text{min 2} = 2778 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta \sigma_2 &= \text{max 2} - \text{max 3} = 2827 \text{ cm}^{-1} & \Delta \sigma_5 &= \text{min 2} - \text{min 3} = 2818 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta \sigma_3 &= \text{max 3} - \text{max 4} = 2909 \text{ cm}^{-1} & \Delta \sigma_6 &= \text{min 3} - \text{min 4} = 2911 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Par conséquent, on constate que l'écart entre deux maxima ou deux minima augmente quand la longueur d'onde croît, ce qui confirme bien que l'indice n diminue quand on passe de l'U.V. à l'I.R.

Mais cette méthode ne nous permet pas de déterminer les valeurs d'indice en fonction de la longueur d'onde car nous mesurons l'indice moyen entre deux extréma successifs.

Le CENG/LETI/CMO nous a permis d'avoir accès précisément à la dispersion d'indice à partir de ces spectres car il dispose d'un traitement informatique qui, à partir d'un modèle de Briot ($n(\lambda) = a \lambda^2 + B + c/\lambda^2$), permet d'ajuster un spectre théorique tenant compte de la dispersion d'indice (mais aussi de l'absorbance de la couche : coefficient d'extinction k) au spectre réel.

Un exemple d'ajustement est réalisé sur la courbe III.34 pour un nitrure de silicium.

Rth & Rm & Tth & Tm & Rsub & Tsub FINAL (1-Rm-Tm)/Tm

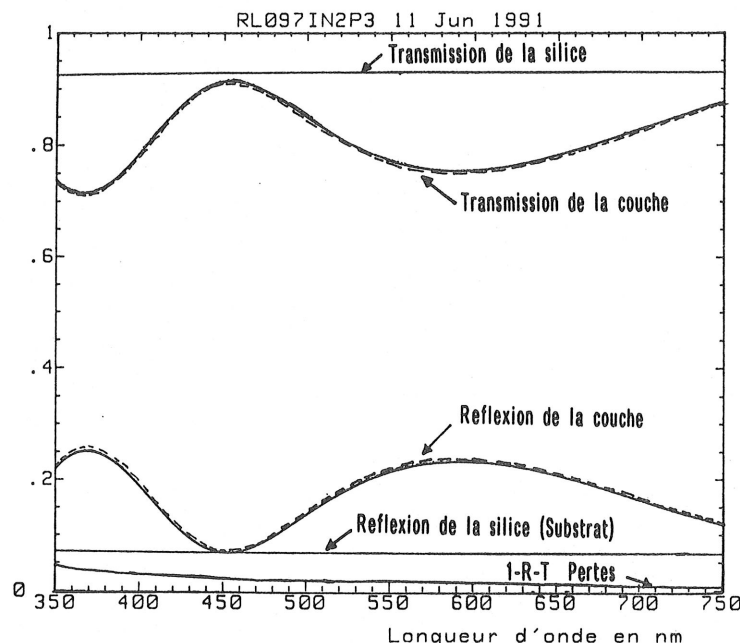


Figure III.34 : Ajustement d'un spectre théorique au spectre réel d'un nitrure permettant la mesure de la dispersion d'indice. (En trait plein : courbes expérimentales ; en trait pointillé : courbes simulées).

Bien que ce calcul soit lourd et fastidieux, on peut constater que l'écart entre les courbes réelles et simulées est négligeable dans le visible (écart type $< 10^{-3}$) ce qui garantit une précision optimale. Nous avons ainsi obtenu une autre loi de dépendance de l'indice avec la longueur d'onde ; le modèle de Briot pour un nitrure est donc :

$$n(\lambda) = 1,411 \cdot 10^{-8} \lambda^2 + 1,931 + \frac{17160}{\lambda^2} \quad (\text{valable de 350 à 750 nm})$$

Pour que cette méthode soit précise, il faut que les interférences soient suffisamment visibles sur le spectre ce qui n'est plus le cas pour des oxynitrures de composition proche de l'oxyde car nos substrats sont en silice. Ainsi, il aurait fallu utiliser des verres lourds d'indice élevé (BK7, D2828) pour tous les oxynitrures dont l'indice est inférieur à 1,5.

Le tableau ci-dessous confirme que les lois de dispersion théoriques calculées à partir des mesures ellipsométriques sont en parfaite adéquation avec le modèle de Briot déterminé dans ce paragraphe (qui lui est exact sur la bande 350-750 nm), ce qui prouve l'homogénéité de toutes nos mesures d'indice.

λ (nm)	350	400	500	600	750
Loi de Briot	2,073	2,040	2,000	1,984	1,969
Loi de Sellmeier	2,074	2,039	2,002	1,983	1,968

• Sur la *figure III.34*, on peut noter un écart entre les maxima de transmission de la couche mince déposée sur le substrat de silice et la transmission du substrat nu. Ceci signifie que l'oxynitride absorbe d'autant plus qu'on est proche de l'ultraviolet. La courbe des pertes 1-R-T en fonction de λ qui correspond à l'absorbance (si on néglige la diffusion) montre cette décroissance : l'augmentation dans l'ultraviolet est logique car on se rapproche des longueurs d'onde de coupure λ_c liées au gap optique.

Le niveau d'absorbance est très important pour les nitrures mais il est presque négligeable pour les oxydes : on constate que le spectre de l'oxyde ($N/(N + O) = 0\%$) et celui du substrat de silice sont quasiment confondus. D'autre part, dans un même ordre d'idée, Abeles a montré que pour une couche mince d'indice inhomogène n , déposée sur un substrat d'indice inférieur, les valeurs des minima de réflexion sont sensibles à l'inhomogénéité d'indice, c'est-à-dire que la courbe de réflexion de la couche mince n'est plus tangente à la courbe de réflexion du substrat nu.

L'inhomogénéité d'indice (gradient) est représentée par :

$$n(z) = n_o + z \frac{\Delta n}{e} \quad (e \text{ épaisseur de la couche})$$

- à $z = 0$ (interface substrat-couche) $n(0) = n_o$.
- à $z = e$ (interface couche-air) $n(e) = n_e$.

Donc :

$$\Delta n = n_e - n_o$$

On définit alors le coefficient d'inhomogénéité par $\Delta n/\bar{n}$ où :

$$\bar{n} = \frac{1}{e} \int_0^e n(z) dz.$$

Pour illustrer le comportement des propriétés optiques avec ce nouveau paramètre, Borgogno a calculé la réflexion d'une couche mince d'indice moyen \bar{n} pour différents coefficients d'inhomogénéité $\Delta n/\bar{n}$ (*figure III.35*).

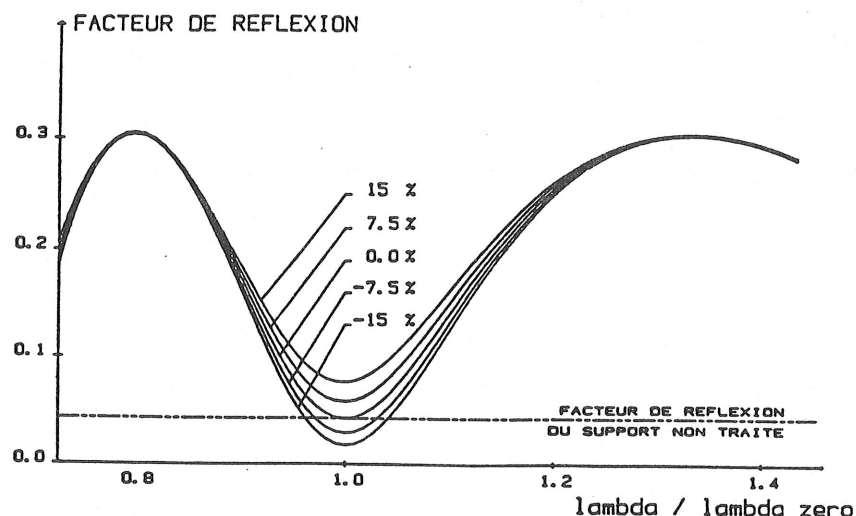


Figure III.35 : Facteur de réflexion d'une couche mince ($\bar{n} = 2,3$) pour différents coefficients d'inhomogénéité $\frac{\Delta n}{\bar{n}}$ (couche d'épaisseur optique λ_o).

La courbe de réflexion de nos couches d'oxynitride (figure III.34) est quant à elle parfaitement tangente en ses minima à la courbe de réflexion du substrat non traité. L'indice moyen était homogène sur toute la surface de nos échantillons (cartographies ellipsométriques) ; désormais, nous savons que nos oxynitrides, quelle que soit leur composition, ne présente aucun gradient d'indice en profondeur (n constant sur toute l'épaisseur de la couche).

Ceci confirme qu'il n'y a pas de "clusters" d'oxyde ou de nitrure dans les oxynitrides mais, qu'au contraire, la répartition est parfaitement uniforme.

III.4.2.d - Absorbance et effet des recuits

Très peu de résultats ont été publiés sur l'absorbance des oxynitrides car, en général, pour des applications en microélectronique, ce n'est pas un critère très important. En ce qui nous concerne, l'étude de l'absorbance des monocouches d'oxynitrides est primordiale et impérative avant de pouvoir réaliser des empilements : c'est un des deux critères de qualité avec la diffusion.

Les mesures ont été faites avec les bancs d'absorption à "effet mirage" à deux longueurs d'onde (633 nm, 1064 nm) sur des couches d'oxynitride de même épaisseur (9000 Å).

Le fait d'analyser des couches de même épaisseur est très important pour que la comparaison soit fiable.

En effet, dans l'annexe 1, nous avons calculé l'absorbance théorique d'une couche mince absorbante (indice n , coefficient d'extinction k , épaisseur e) déposée sur un substrat de silice supposé parfait (non diffusant, $k = 0$).

Grâce à cette formule, nous avons évalué l'influence de l'épaisseur e pour une valeur de k fixée sur celle de l'absorbance : ceci peut être fait pour différents matériaux (oxyde, nitrure), à différentes longueurs d'onde (figures III.36).

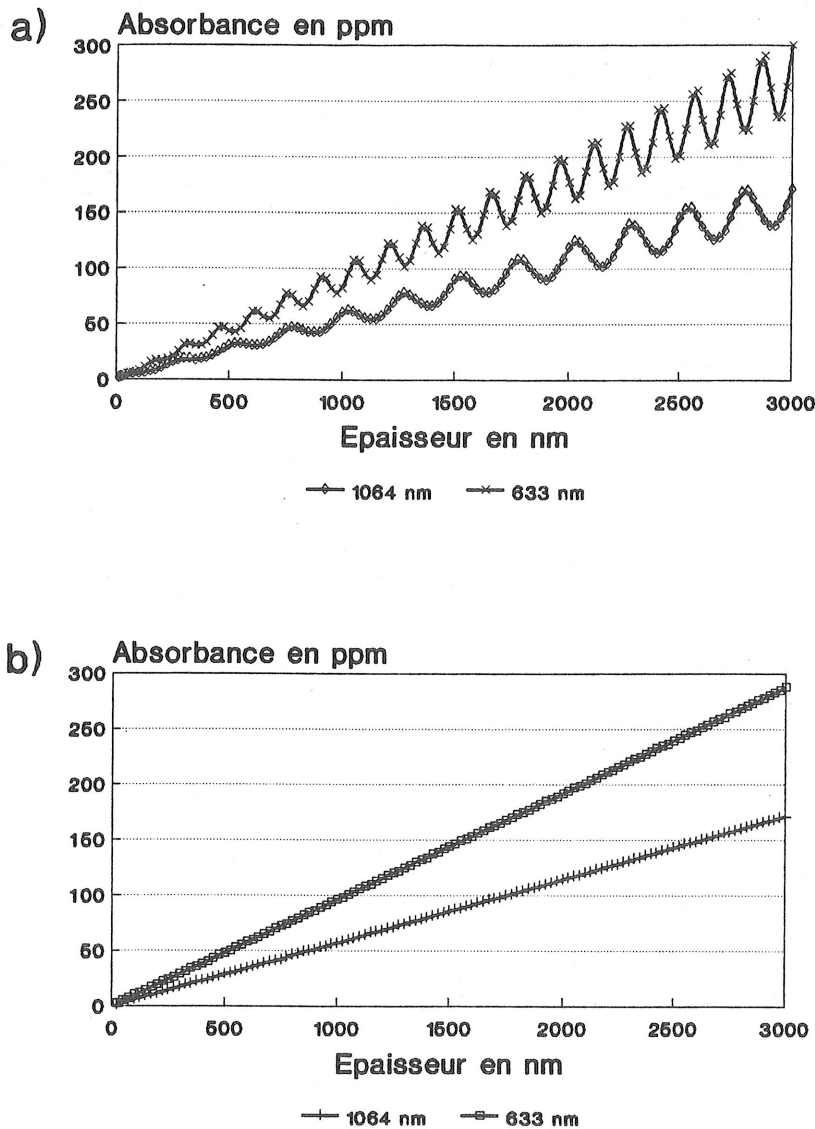


Figure III.36 : Variation de l'absorbance en fonction de l'épaisseur et de la longueur d'onde pour : a) un nitrure ; b) un oxyde (k fixé à 5.10^{-6} , substrat silice).

k étant fixé, l'absorbance augmente linéairement pour l'oxyde et de façon presque sinusoïdale pour le nitrure quand l'épaisseur augmente. Ceci est somme toute logique car plus le faisceau laser traverse de matière absorbante, plus l'échauffement local est important donc plus la déflexion du faisceau sonde est grande. Pour nos applications, les couches ont une épaisseur de l'ordre du micron ce qui signifie que toute l'épaisseur participe à la déflexion du faisceau car les longueurs de diffusion thermique dans nos matériaux sont bien supérieures ($30 \mu\text{m}$ environ). Ceci prouve bien que pour comparer les absorbances des oxynitrures, il est nécessaire qu'ils aient la même épaisseur.

Les variations observées sur la figure III.36.a pour le nitrure sont dues au système d'interférences qui se crée entre la couche et le substrat de silice.

L'oxyde et le nitrure d'épaisseur e , à k fixé, absorbant approximativement de la même façon, aux erreurs dues aux interférences près.

Il est en outre intéressant de noter que les maxima (respectivement les minima) de la courbe III.36.a correspondent aux épaisseurs géométriques des couches $2n\frac{\lambda}{4}$ (respectivement $(2n+1)\frac{\lambda}{4}$) ($n \geq 0$ entier). Pour les empilements quart-d'onde que nous réaliserons, nous sommes donc dans un cas favorable.

L'écart existant entre les courbes à 633 nm et 1064 nm est lié à la formule :

$$\alpha = 4\pi \frac{k}{\lambda} \quad (III.12)$$

où :

- α coefficient d'absorption (en m^{-1})
- k coefficient d'extinction
- λ longueur d'onde.

Ainsi, à k fixé, α est inversement proportionnel à la longueur d'onde. Par conséquent, intrinsèquement, on diminue l'absorbance en se plaçant dans le proche infrarouge d'un facteur égal au rapport des longueurs d'onde ($1064/633 = 1,68$).

Ce facteur est rigoureusement exact en ce qui concerne l'oxyde mais, pour un nitrure, la présence des interférences le module ; ceci prouve bien la nécessité du calcul fait dans l'annexe 1 car la formule III.12 ne tient en aucun cas compte de l'aspect interférentiel se produisant entre la couche et le substrat qui ont des indices différents.

Nous avons étudié l'absorbance sur toute la gamme des oxynitrures par "effet mirage" aux deux longueurs d'onde citées (figure III.37).

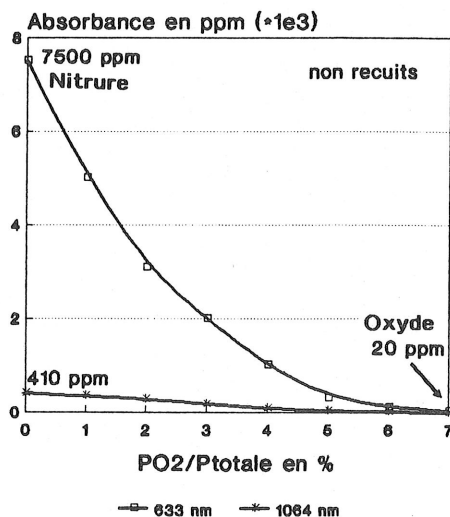


Figure III.37 : Variation de l'absorbance des oxynitrures en fonction de P_{O_2}/P_{totale} et de λ ($P = 2400$ W, $P_{totale} = 2.10^{-2}$ mbar, épaisseur $\simeq 9500$ Å, non recuits).

On constate que les nitrures sont des matériaux très absorbants dans le visible ce qui est très handicapant et que plus la proportion d'oxygène augmente dans l'oxynitrure, plus l'absorbance diminue à des niveaux très satisfaisants pour les oxydes (20 ppm).

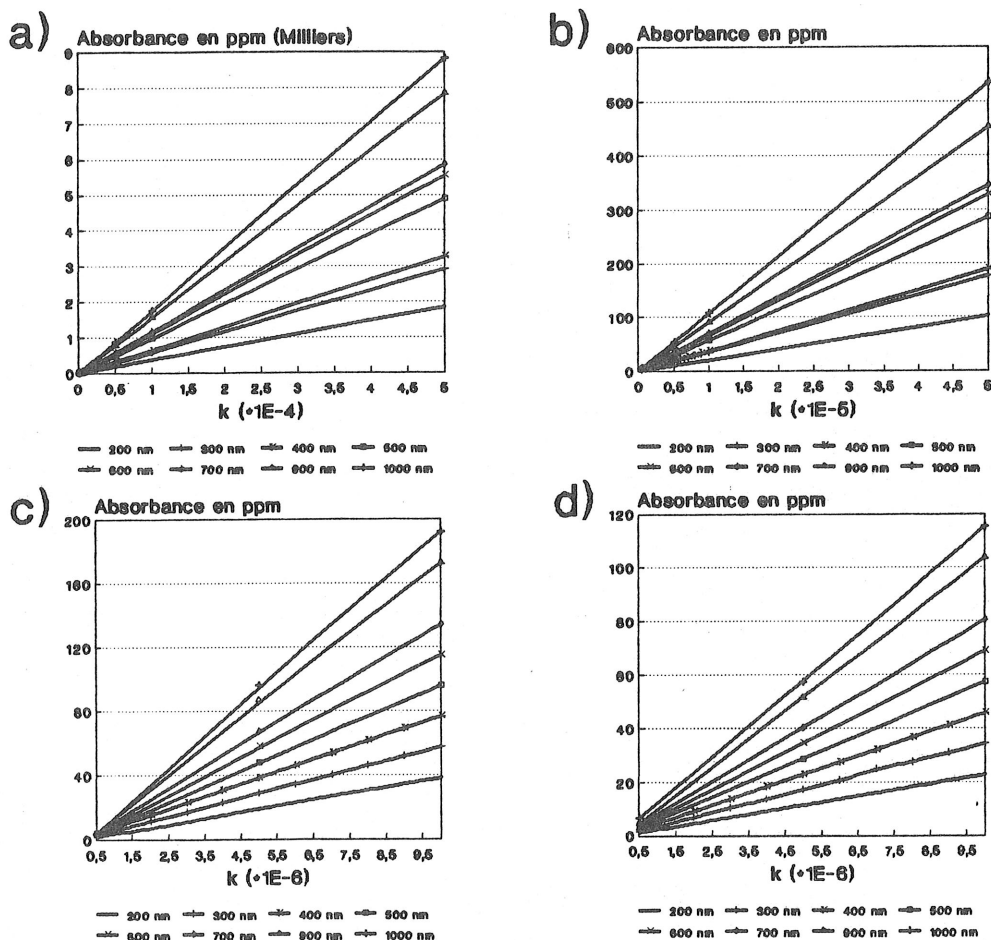
Par contre, dans le proche infrarouge, une très nette baisse de l'absorbance se produit et ce d'un facteur bien supérieur au rapport des longueurs d'onde (facteur > 10). Ceci prouve qu'en

changeant de domaine de longueur d'onde, les oxynitrides ont de meilleures propriétés optiques (baisse du coefficient d'extinction k) ; néanmoins, les oxydes sont toujours de bien meilleurs matériaux que les nitrures. Par conséquent, les oxynitrides sont plus facilement utilisables pour nos applications dans le proche infrarouge que dans le visible.

Nous avons voulu avoir une idée de l'amélioration des propriétés optiques. Pour cela, nous avons une nouvelle fois utilisé, pour chaque oxynitride, la formule de l'annexe 1 en fixant l'épaisseur de la couche et en faisant varier le coefficient k . Nous avons pu ainsi tracer des abaques d'isoépaisseur (absorbance = $f(k)$) qui nous permettent, par une simple mesure d'absorbance, de connaître instantanément le coefficient k , quel que soit l'échantillon (épaisseur, indice).

Connaître le coefficient k d'une couche est une chose capitale car en rentrant les propriétés optiques réelles de chaque couche dans une simulation informatique d'un multicouche, nous pouvons savoir, avant d'avoir réalisé l'expérience, si le niveau d'absorbance de cet empilement remplit le cahier des charges fixé. Ainsi, une optimisation de la qualité des couches peut être réalisée.

Les abaques pour un nitrure et un oxyde sont présentées sur la figure III.38



Figures III.38 : Variation de l'absorbance en fonction de k pour différentes épaisseurs :
a) nitrure à 633 nm ; b) nitrure à 1064 nm ; c) oxyde à 633 nm ;
d) oxyde à 1064 nm.

Ces courbes sont évidemment des droites ; il est ainsi très commode de déterminer k et d'obtenir l'évolution du coefficient d'extinction en fonction de la nature de l'oxynitride (*figure III.39*). Les valeurs d'absorbance n'ont pas pu être améliorées en modifiant les conditions de dépôt ; la présence de l'azote dans les couches conditionne ces fortes valeurs.

La seule astuce que nous ayons trouvée pour réduire l'absorbance des oxynitrides est le recuit thermique à différentes températures (300°C et 550°C) ; ceci a été fait à l'air, à la pression atmosphérique. L'emploi d'une température plus élevée n'a pas été retenue car, d'une part, nos fours auraient mal supporté une telle température et d'autre part, les couches épaisses et les substrats auraient été surement détériorés ("cracks") du fait de l'important stress existant dans ces couches (voir paragraphe suivant).

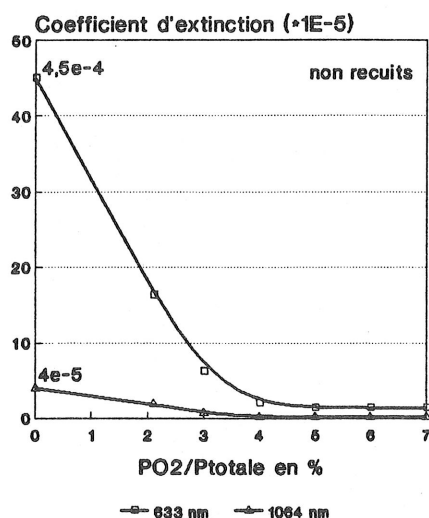


Figure III.39 : Variation du coefficient d'extinction en fonction de PO_2/P_{totale} .
($P = 2400\text{ W}$, $P_{totale} = 2.10^{-2}\text{ mbar}$, non recuits).

La *figure III.40* montre l'amélioration apportée par les recuits.

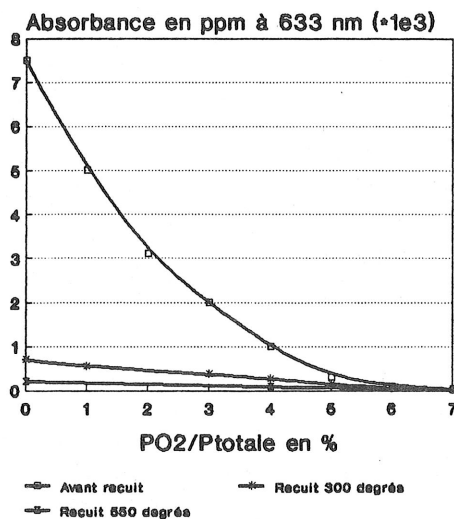


Figure III.40 : Influence des recuits sur l'absorbance à 633 nm.
($P = 2400\text{ W}$, $P_{totale} = 2.10^{-2}\text{ mbar}$, épaisseur $\approx 9500\text{ \AA}$).

Nous proposons deux explications à ce phénomène.

- D'une part, nous pensons que la température provoque une réorganisation au niveau atomique de la couche et une densification des couches. En effet, nous avons vu que les oxynitrides étaient riches en azote ; cet excès est dû à une chimisorption mais aussi à une physisorption importante de l'azote ce qui n'est pas le cas pour l'oxygène qui se lie au silicium de façon très stable. Ainsi, l'azote interstitiel, sous l'effet de l'agitation thermique, est soit éjecté de la couche s'il est proche de la surface, soit remplacé dans le réseau de liaisons de l'oxynitride de façon moins aléatoire.

D'autre part, nous pensons que l'interface couche-substrat, qui est toujours un point critique, est améliorée. A cet interface, l'intensité du champ électrique qui pénètre dans la couche est maximale (*figure III.41*) ; ainsi, si une mauvaise condensation des premières couches atomiques se produit lors du dépôt provoquant localement des défauts, cela va contribuer à augmenter les pertes (absorption mais aussi diffusion).

Nous pensons que ces défauts sont liés à des réactions chimiques d'oxydation ou de nitruration incomplètes qui sont améliorées par le traitement thermique (réarrangement au niveau atomique).

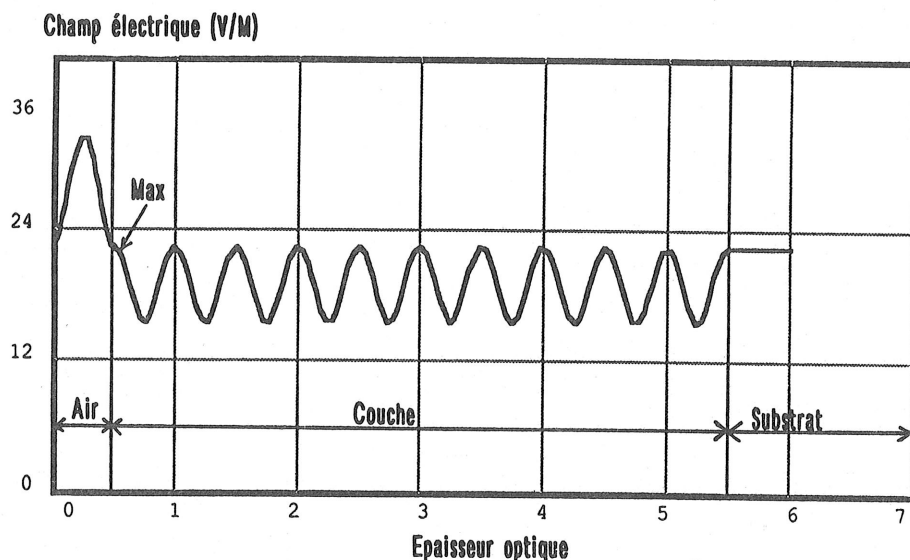


Figure III.41 : Variation du champ électrique dans une couche mince (couche de nitrure, épaisseur optique $20 \lambda/4$ à 1064 nm).

- D'autre part, cette diminution de l'absorbance peut aussi être liée au fait que les recuits se font à l'air et non sous gaz neutre. Ainsi, sous l'effet de la température, nous provoquons une oxydation superficielle supplémentaire qui peut éventuellement réduire le coefficient d'absorption.

Cette oxydation est bien réelle : par une cartographie ellipsométrique, nous avons évalué les changements provoqués par un recuit sur l'indice et l'épaisseur d'une monocouche d'oxynitride.

	Indice à 633 nm	Epaisseur (Å)
avant recuit	$1,738 \pm 2.10^{-3}$	9317 ± 5
après recuit à 300 ° C	$1,725 \pm 2.10^{-3}$	9415 ± 5

La baisse de l'indice confirme bien l'hypothèse d'une oxydation supplémentaire de la couche. Par contre, on note une augmentation de l'épaisseur géométrique de cette couche ($\simeq 1\%$) (cette variation est aussi visible sur les spectres U.V.-visible-I.R.). Cette constatation a déjà été faite sur des oxydes utilisés classiquement pour les empilements optiques : SiO_2 , Ta_2O_5 [99].

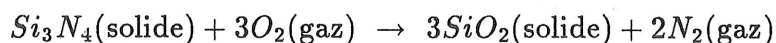
S. Raider [100] avait constaté ce phénomène et a estimé par "etching" l'épaisseur oxydée à 150-200 Å pour une température de recuit de l'ordre de 1000° C sous atmosphère d'oxygène.

L'ellipsomètre ne nous renseigne pas sur les changements de composition de la surface de l'échantillon dus à l'oxydation mais nous fournit un indice apparent qui est une moyenne entre les indices de la couche oxydée en surface (100 Å) et du reste du film.

Ainsi, S. Raider a déterminé par E.S.C.A. la composition de la surface, beaucoup plus riche en oxygène que le reste de la couche. Comme l'oxygène est plus électronégatif que l'azote et très réactif avec le silicium, les liaisons $N - Si$ sont remplacées par des liaisons $O - Si$ plus stables. Néanmoins, d'après ces analyses, la surface oxydée n'est pas du dioxyde de silicium pur mais plutôt un oxynitride de plus en plus riche en oxygène quand on se rapproche de la surface. Il y a donc un léger gradient d'indice en surface sur quelques dizaines d'angströms qui est toutefois négligeable (nous n'avons pas pu le mettre en évidence à partir des spectres U.V.-visible-I.R.).

Nous venons de voir qu'un recuit thermique entraînait une oxydation superficielle supplémentaire. Mais nous nous sommes également aperçus qu'en vieillissant, les oxynitrides s'oxydaient à l'air ambiant. Des mesures ellipsométriques ont été réalisées sur des échantillons non recuits à un an d'intervalle (tableau ci-dessous).

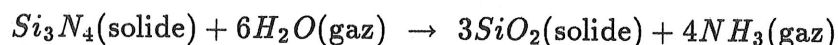
La variation d'indice est presque aussi importante que lors d'un recuit thermique. Ce phénomène est dû à l'oxygène mais aussi à la vapeur d'eau présents dans l'air ambiant. Prenons l'exemple du nitrure de silicium. Deux réactions [100] à l'air peuvent se produire :



avec :

$$\Delta F_{25^\circ C} = -304 \text{ kcal/mole}$$

et



avec :

$$\Delta F_{25^\circ\text{C}} = -147 \text{ kcal/mole}$$

	Indice à 633 nm $\pm 2.10^{-3}$ t = 0	Indice à 633 nm $\pm 2.10^{-3}$ t = 1 an
échantillon 1	1,917	1,911
échantillon 2	1,829	1,822
échantillon 3	1,726	1,719
échantillon 4	1,643	1,635
échantillon 5	1,586	1,576

Les valeurs des énergies libres sont telles que ces réactions sont très faciles à température ambiante. L'épaisseur de la couche d'oxyde est plus faible (10-20 Å^[100]) mais le gradient d'indice dont nous parlions ci-dessus existe toujours.

III.4.3 - Propriétés mécaniques des oxynitrures

III.4.3.a - Introduction

La caractérisation de ces propriétés est indispensable pour être à même de juger des applications réellement possibles des oxynitrures déposés par pulvérisation R.F. magnétron.

Les oxynitrures utilisés en microélectronique (couche de passivation, masque de diffusion) doivent résister à différents traitements sévères (température, oxydation) ; la connaissance de leurs propriétés mécaniques permet d'estimer leur degré de résistance et ainsi de savoir s'ils peuvent parfaitement remplir le rôle que l'on souhaite qu'ils jouent.

Pour les empilements optiques, les considérations sont d'un autre ordre. En effet, en empilant un grand nombre de couches de différents matériaux, l'épaisseur du traitement devient très importante (supérieure à 5 μm) ; ainsi, si les contraintes de chaque couche sont importantes, le traitement a de fortes chances de ne pas tenir sur le substrat. Ceci est fort gênant pour certaines applications (miroir large bande haute efficacité) où le nombre de couche dépasse 60.

III.4.3.b - Dureté

L'indice de dureté des oxynitrures a été estimé avec un microduromètre de type Knoop. Les couches d'épaisseur assez importante (1 à 2 μm) ont été déposées sur des substrats de germanium (dureté 900 kg/mm²).

La durée de l'indentation est de 30 secondes et les charges appliquées au diamant n'excédaient pas 20 g. L'intensité de la charge doit être la plus faible possible pour que le

diamant ne pénètre pas trop profondément et ainsi atteigne le substrat ce qui fausserait bien sûr les mesures.

Néanmoins, il faut trouver un compromis car si la masse est trop faible, il nous sera très difficile d'évaluer la taille de l'empreinte au microscope et, ainsi, les mesures seraient trop imprécises pour pouvoir en tirer une conclusion probante.

Outre la masse appliquée, la valeur du temps d'indentation a aussi une grande importance car, si elle est trop importante, l'échantillon va fluer sous l'effet du diamant ; ceci peut occasionner des erreurs de l'ordre de 25% quand on multiplie par 5 le temps. Ainsi, dans ces conditions (faible masse, temps raisonnable, épaisseur importante), la contribution du substrat ne devrait pas apparaître ; on peut donc estimer que les valeurs que nous avons trouvées sont représentatives des seuls oxynitrures.

Enfin, les couches étudiées sont amorphes ; par conséquent, l'orientation de la diagonale principale de la pyramide du diamant d'indentation n'a pas à être contrôlée ce qui serait le cas si la couche mince avait des directions cristallographiques privilégiées.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Masse		Nitrure	Oxynitrure $N/(N + O) = 70\%$	Oxyde
10g	taille empreinte (mm)	0,24	0,27	0,38
	dureté (kgf/mm ²)	2400	2000	1000
20 g	taille empreinte (mm)	0,35	0,37	0,50
	dureté (kgf/mm ²)	2300	2100	1100

(Dureté calculée avec la formule II.1).

On constate une légère dispersion des valeurs pour les deux masses alors que, normalement, les valeurs devraient être rigoureusement identiques. Mais l'évaluation de la taille de l'empreinte du diamant est très subjective et dépend beaucoup du manipulateur.

Néanmoins, une tendance claire se dessine : le nitrure de silicium est un matériau très dur par rapport même à l'oxyde de silicium qui est pourtant utilisé comme couche finale de protection des empilements optiques. Ceci est lié au fait que les nitrures ont une densité supérieure (voir *figure III.17*).

Cette importante dureté est liée à la présence d'azote dans le composé car d'autres types de nitrure (TiN) sont utilisés en mécanique pour améliorer la résistance de pièces (forêts).

Un oxynitrure de composition intermédiaire entre l'oxyde et le nitrure possède une dureté elle aussi intermédiaire ce qui est somme toute logique.

Un matériau amorphe en couche mince très dur est en général fortement contraint comme nous allons le voir ci-après, ce qui n'est pas le cas de composés cristallins qui ont des duretés bien supérieures (5000 kg/mm^2 pour le nitrure cristallin) et qui sont très stables mécaniquement.

III.4.3.c - Contraintes, stress

Comme nous l'avons précisé au paragraphe II, nous avons évalué les contraintes mécaniques en mesurant les variations de courbure d'un substrat (lamelle de microscope) après dépôt (ces lamelles sont supposées parfaitement planes au départ).

Il s'est avéré que les contraintes des oxynitrures sont toujours compressives (*figure III.42*)

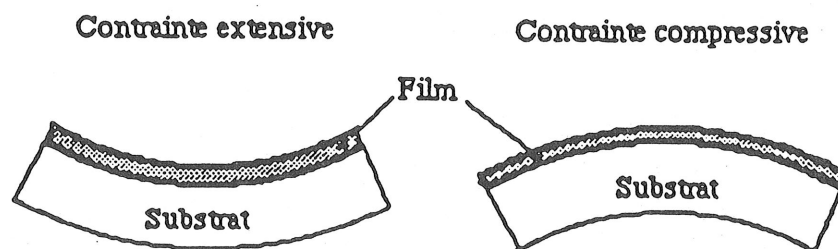


Figure III.42 : Sens de déformation du substrat selon le type de contrainte du film.

Ceci est une caractéristique des méthodes de dépôt mettant en jeu des particules suprathermiques et un bombardement ionique de la couche en formation, comme la pulvérisation R.F. magnétron. La nature compressive peut être attribuée à l'effet de martèlement de ces particules.

Il n'en est pas de même pour les oxynitrures déposés par PECVD pour lesquels la nature des contraintes (extensives ou compressives) dépend de certaines conditions de dépôt [79,102].

Nous avons observé une rapide diminution des contraintes quand le pourcentage atomique d'oxygène dans la couche augmentait : en effet, pour un nitrure, la contrainte est de l'ordre de -10^9 Pa (le signe "-" est la marque d'une contrainte compressive) alors que, pour un oxyde, on gagne une décade ($c \simeq -10^8 \text{ Pa}$). Ces valeurs sont des ordres de grandeur étant donné la difficulté à évaluer la flèche de déformation de la lamelle.

Les groupes $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ sont beaucoup plus flexibles que les groupes $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$. Ainsi, ils sont plus à même de compenser les contraintes internes, ce qui peut expliquer cette baisse.

W. Claassen^[36] a observé le même phénomène pour des oxynitrures déposés par CVD plasma (*figure III.43*).

Cette figure montre une autre chose intéressante à savoir la baisse des contraintes lorsque le pourcentage atomique d'hydrogène augmente dans l'oxynitrure. Nous avons déjà mentionné que l'hydrogène créait tout un réseau de liaisons supplémentaires (voir les spectres I.R. des oxynitrures déposés par C.V.D.) qui ici jouent un rôle de compensateur de contraintes. En ce qui nous concerne, la présence d'hydrogène dans les couches n'est pas une bonne chose pour les applications optiques.

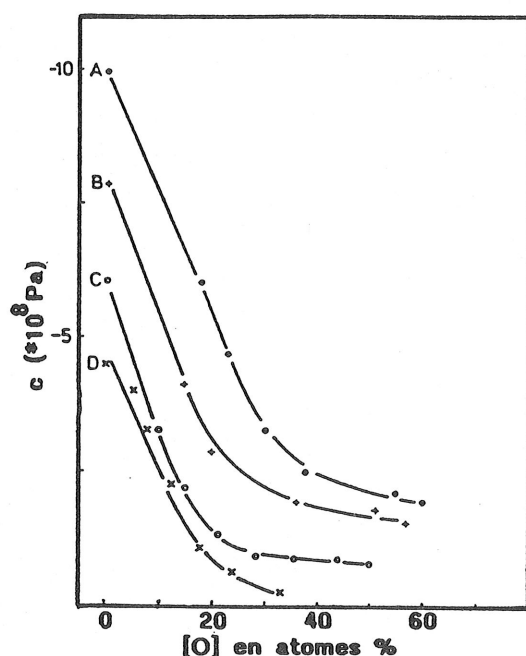


Figure III.43 : Variation des contraintes mécaniques en fonction du pourcentage atomique d'oxygène de l'oxynitride pour différentes teneurs en hydrogène (ordre croissant A, B, C, D).

Les contraintes dans le film et le substrat sont tangentielles à l'interface et ne sont pas uniformes ^[8] à savoir qu'elles sont maximales à l'interface et décroissent quand on s'éloigne de l'interface. Par conséquent, le choix du substrat suivant la couche déposée est très important pour ne pas avoir de risque de "cracks" ^[101]. Ainsi, nous nous sommes rendu compte que le silicium et la silice convenaient bien ; par contre, le germanium nous a posé des problèmes, les couches très contraintes s'arrachent au moindre choc extérieur (mécanique ou thermique). Nous supposons que ce phénomène d'arrachage des couches est plutôt dû à une trop grande différence entre les coefficients de dilatation de la couche et du substrat ^[103].

Bien que nos dépôts soient réalisés sans chauffage supplémentaire, la température à la surface du substrat peut atteindre 50 voire 100°C du fait du bombardement des particules du plasma. Si la couche en croissance vient se déposer sur un substrat qui se dilate beaucoup, la contrainte interfaciale sera très importante lors du refroidissement après le dépôt ce qui provoquera inévitablement un arrachage de la couche.

Des mesures ont montré ^[103] que le nitrure et le silicium se comportaient thermiquement de la même façon. Nous pensons de ce fait qu'il en est de même pour la silice.

Les recuits thermiques (jusqu'à 300° C), outre le rôle de faire baisser l'absorbance, permettent de relaxer un peu les contraintes existant à l'interface couche-substrat : une baisse de 100 à 200 kg/mm² a pu être observée.

IV - Conclusion

Cette première partie nous a permis de découvrir de nouveaux matériaux pour l'optique : les oxynitrures de silicium SiO_xNy . Un fort intérêt avait été porté à ces composés en microélectronique car ils semblaient capables de supplanter la silice.

Leurs propriétés optiques sont intéressantes : ils permettent d'obtenir une excursion d'indice relativement importante (1,46 - 2) ; cette variation d'indice est de plus linéaire avec les conditions de dépôt.

D'autre part, si l'on change de nature de cible (silice), nous avons mis en évidence l'existence d'un bistable en indice, toutefois relativement modeste [1,46 - 1,62], mais très pratique et simple à réaliser : il suffit de modifier les arrivées des gaz.

Mais le principal problème rencontré lors de la synthèse de ces composés fut de contrôler la composition des oxynitrures lors du dépôt : en effet, une variation de quelques pourcents (0 - 7%) de la proportion d'oxygène dans le plasma nous fait passer très rapidement du nitrure à l'oxyde. Nous touchons du doigt le problème de la reproductibilité d'élaboration des oxynitrures.

Nous avons vu auparavant la bonne linéarité et la stabilité de la gestion de la pression (vanne de régulation) : nous avons aussi précisé que les débits gazeux avaient été augmentés, tout en conservant les mêmes pressions partielles, pour pouvoir mieux les contrôler à l'aide des régulations de débit massique.

Néanmoins, nous avons estimé leur reproductibilité en fixant tous les paramètres de dépôt (puissance, débits gazeux, pressions) et en regardant la dispersion de certains paramètres caractéristiques des oxynitrures (*figure III.44*) à savoir :

- l'indice à 633 nm
- la position du pic I.R. dont la fréquence varie selon l'oxynitrure
- la proportion atomique d'azote $N/(N + O)$

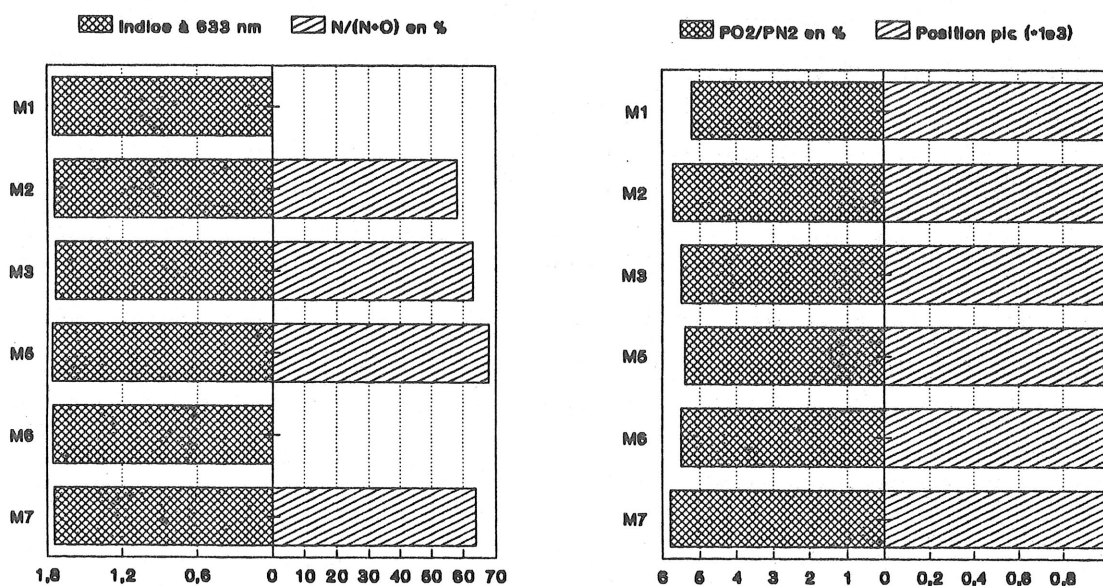


Figure III.44 : Reproductibilité : stabilité des différents paramètres
($P_{totale} = 2 \cdot 10^{-2}$ mbar, $P = 2000$ W, débits constants).

Les petites variations de P_{O_2}/P_{N_2} sont uniquement dues à la précision de la jauge de pression qui n'a pas assez de chiffres significatifs : néanmoins, l'écart n'est que de 0,2%.

Ce qui est remarquable sur cette figure, c'est la stabilité de l'indice optique et de la fréquence du pic I.R. : les variations moyennes de la position du pic et de l'indice sont respectivement de 9 cm^{-1} (soit 0,9%) et de 0,01 (soit 0,6%).

Enfin, en ce qui concerne la composition, la dispersion du paramètre $N/(N+O)$ est de 3% ce qui est dû à la méthode d'analyse elle-même dont la précision est de 4 à 5%.

Nous avons confirmé ces résultats en comparant deux spectres d'émission de plasma de nitrures de silicium faits dans les mêmes conditions à quelques jours d'intervalle (*figure III.45*).

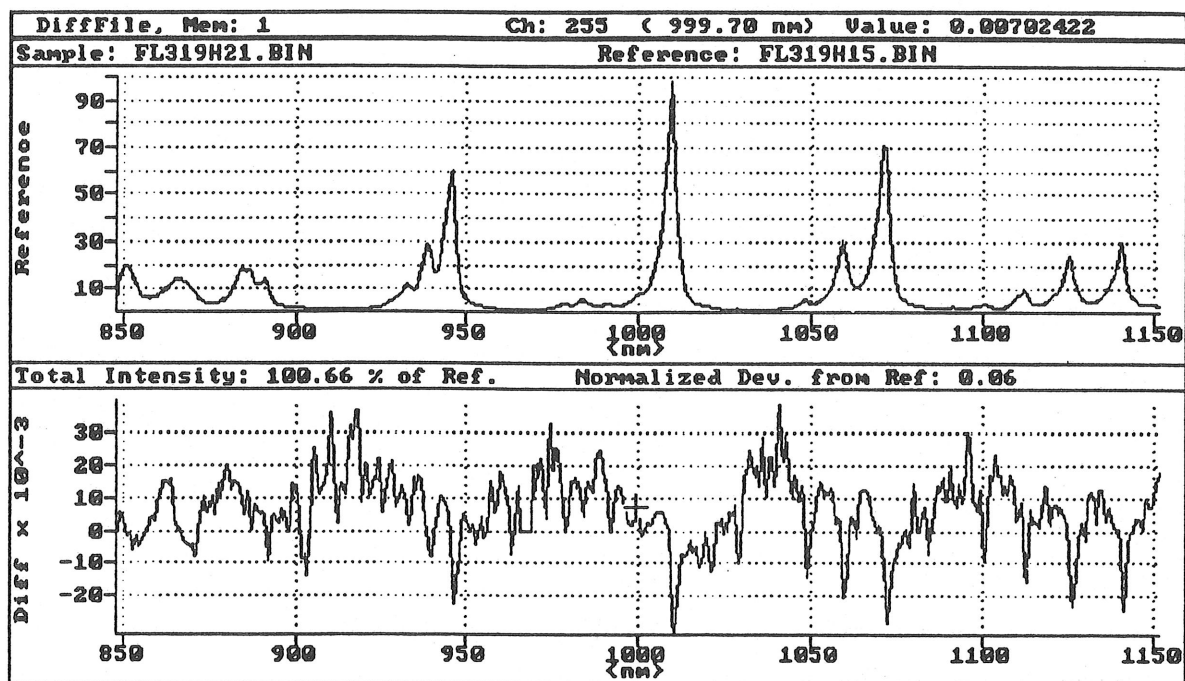


Figure III.45 : Stabilité des spectres d'émission d'un nitrure.

Les deux spectres sont confondus comme on peut le constater sur le graphe du haut. Leur différence est représentée en bas et on peut s'apercevoir qu'elle est proche de 0 ($\pm 3 \cdot 10^{-2}$).

De ces constatations, nous pouvons donc conclure que notre bâti de dépôt est très fiable et reproductible (1% d'erreur maximale), tout en étant maintenant parfaitement contrôlé. Ceci est appréciable dans le but de synthétiser des empilements complexes.

Pour atteindre cela, il faut néanmoins prendre certaines précautions comme par exemple s'assurer que la cible de silicium est vierge de toute pollution antérieure (oxydation, nitruration).

D'autre part, le mode de formation des oxynitrures semble être très simple : plus le pourcentage d'oxygène gazeux est important dans le plasma, plus les atomes d'oxygène viennent se substituer aux atomes d'azote dans les sites Si , cela de façon parfaitement rigoureuse comme nous l'avons constaté sur la *figure III.14*. L'analyse des spectres I.R. des oxynitrures nous a permis de dire que ces composés élaborés par pulvérisation R.F. magnétron étaient en fait constitués d'une mixture physique aléatoire d'oxyde et de nitrure ; ceci implique que tout

l'oxygène est sous forme d'oxyde et que tout l'azote est sous forme de nitrure. Les approximations de Bruggeman et Gained nous ont permis de confirmer ces hypothèses.

Comme nous l'avons dit au tout début, nous avons voulu balayer tout le diagramme ternaire $[Si, O, N]$ pour voir si tous les composés théoriquement possibles étaient compatibles avec des applications optiques. Il s'est avéré en fait que, dans les oxynitrures, le pourcentage atomique de silicium était quasiment constant autour de 30%, ce qui a limité tout de suite l'excursion sur le diagramme ternaire (figure III.46).

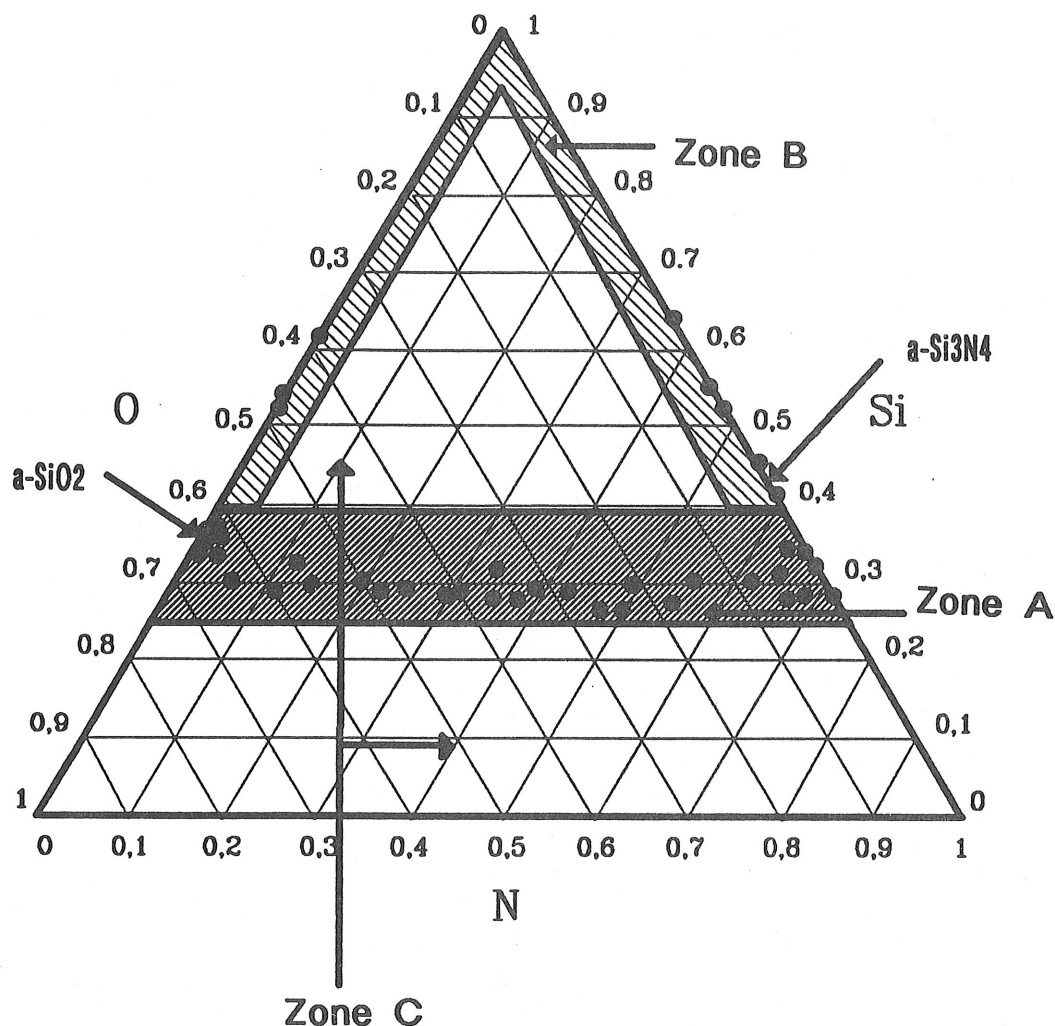


Figure III.46 : Diagramme ternaire des oxynitrures.

Sur ce diagramme, on peut définir trois zones :

- la zone A correspondant aux oxynitrures dont nous avons jusqu'alors parlé.
- la zone B correspondant soit à des oxydes SiO_x faiblement oxydés ($x \ll 2$), soit à des nitrures SiN_y faiblement nitrurés ($y \ll 1,33$) ; ces composés sont inutilisables pour nos applications car, bien qu'ils aient des indices élevés (proche de l'indice du silicium $n = 3,8$ à 633 nm) ils absorbent énormément ; ainsi ils sont incompatibles avec des applications dans le visible ou le proche infrarouge.

- la zone C, la plus importante en superficie, qui n'a pu être explorée avec notre bâti et notre technique de dépôt. A notre connaissance, cette zone, quelle que soit la méthode employée, n'a jamais pu être atteinte, le pourcentage atomique de silicium dans le composé étant toujours voisin de 30%.

On peut remarquer enfin sur ce diagramme la surnitruration des oxynitrures que nous avons mis en évidence.

Mais, bien que nous nous soyons situés dans la zone A du diagramme, le niveau d'absorbance des oxynitrures riches en azote est bien supérieur à celui des oxydes utilisés classiquement en optique (facteur 20). C'est un des désagréments de ces matériaux. Citons aussi dans cet ordre d'idée les très importantes contraintes mécaniques internes limitant le nombre des couches que l'on peut empiler sous peine d'arrachage et du même coup les performances optiques (transmission, réflexion).

La deuxième partie de ce travail a pour but d'évaluer les qualités des empilements optiques obtenus à partir des oxynitrures à 1064 nm selon deux critères : les niveaux d'absorbance et de diffusion. Ce sont les deux phénomènes qui sont à l'origine des pertes dans les systèmes optiques (exemple : gyrolaser). Nous nous sommes fixés un cahier des charges très strict nous fournissant des limites supérieures pour l'absorbance et la diffusion à ne pas dépasser.

Ces spécifications sont celles qui, à l'heure actuelle, sont d'actualité et que l'on essaye d'atteindre pour réaliser les composants optiques les plus parfaits possibles pour que les systèmes optiques les employant (interféromètre) aient la meilleure sensibilité.

Nous pourrions donc être à même de dire si les oxynitrures d'une part et la pulvérisation R.F. magnétron d'autre part nous permettent d'arriver à ces niveaux de performance ou non. Nous en tirerons ainsi les leçons qui s'imposent.

2ème Partie

Applications des oxynitrures aux multicouches optiques

Introduction

Nous nous sommes servis des oxynitrures pour réaliser des empilements optiques de différentes natures et en particulier des oxydes (bas indice) et des nitrures (haut indice). Avec les oxynitrures, du fait de leur large gamme d'indice, des multicouches à gradient d'indice sont réalisables ("Rugates") mais, comme nous le verrons, il nous est très difficile de mettre en œuvre une telle expérience. Ainsi, nous nous sommes limités à la synthèse de composants classiques comme des miroirs, des antireflets, des séparatrices de faisceaux.

Ces empilements ont été conçus et réalisés pour être utilisés à 1064 nm. Il y a plusieurs raisons à ce choix qui peut paraître tout à fait arbitraire au premier abord.

D'une part, nous avons constaté précédemment que les oxynitrures et principalement les nitrures avaient de meilleures propriétés optiques dans le proche infrarouge : leur absorbance se situait à des niveaux acceptables, chose impossible à obtenir dans le visible.

D'autre part, à cette longueur d'onde, nous possédons tous les moyens de caractérisation possibles, c'est-à-dire un banc d'absorption à "effet mirage" mais aussi un diffusomètre de type CASI ; nos deux critères de qualité peuvent être ainsi estimés.

Enfin, une étude vient de commencer à cette longueur d'onde : le but est de réaliser des miroirs haute efficacité ayant de très faibles pertes (quelques ppm), de grand diamètre, à partir de matériaux classiques (oxydes SiO_2/Ta_2O_5) ; en outre, la technique de dépôt employée est la pulvérisation par faisceaux d'ions. Ainsi, nous serons à même de comparer les performances des deux techniques de pulvérisation (plasma, faisceaux d'ions) et des deux types de matériaux (oxynitrures de silicium, oxydes).

I - Compléments sur les empilements multicouches optiques

I.1 - Généralités

Partiellement transparents, très réfléchissants, les films métalliques ont été utilisés en optique depuis très longtemps. L'introduction des couches diélectriques a alors révolutionné le domaine des traitements optiques en couches minces en permettant des applications jusqu'alors impossibles. Ainsi, on a pu mettre au point des assemblages réduisant la réflexion et du même coup augmentant la transmission des composants (antireflets), mais aussi augmentant la réflexion d'une surface sur une plus ou moins grande bande spectrale (miroirs large bande, "rugates" ou filtres étroits).

Toutes ces propriétés sont basées sur des phénomènes d'interférences qui sont ici très complexes car ils mettent en jeu un grand nombre de couches (interférences constructives ou destructives selon la longueur d'onde).

Nous allons, dans ce paragraphe, revenir plus en détail sur les moyens d'obtenir de tels composants et sur leurs propriétés respectives.

I.1.1 - Les antireflets

Quand la lumière arrive sur une surface séparant deux milieux d'indice différents (air, substrat), une partie de celle-ci est réfléchi : pour un substrat de silice que l'on utilise com-

munément dans nos applications ($n_s = 1,45$ dans le visible), chaque face du substrat réfléchit 4% de la lumière incidente (en incidence normale).

Le faisceau réfléchi entraîne principalement une baisse de l'intensité du faisceau transmis si l'on néglige la diffusion et l'absorption des surfaces qui est minimale pour des substrats de bonne qualité et polis optiquement.

Si le nombre de surfaces mises en jeu dans un système optique augmente (interféromètre, objectif de caméra), les pertes d'efficacité seront alors énormes. De plus, cette lumière réfléchie peut venir perturber le bon fonctionnement de l'appareil en créant par exemple des systèmes d'interférences parasites ce qui est très gênant dans un interféromètre. Des traitements antireflets ont donc été mis au point : ils peuvent être très simples (une seule couche mince) mais aussi très compliqués (jusqu'à une douzaine de couches).

D'une part, quand on dépose une couche quart-d'onde à la longueur d'onde λ_o ($n.e = \lambda_o/4$) ; n indice et e épaisseur) sur un substrat d'indice n_s , la réflexion varie sinusoidalement avec le nombre d'onde σ (figure I.1) d'après la formule [92] :

$$R = \frac{(n_o - n_s)^2 + A \sin^2 \beta}{(n_o + n_s)^2 + A \sin^2 \beta} \quad (I.1)$$

avec :

- n_o indice du milieu incident (air)
- $A = \left(\frac{n_o n_s}{n}\right)^2 + n^2 - n_o^2 - n_s^2$
- $\beta = \frac{2\pi}{\lambda} n.e$: facteur de phase

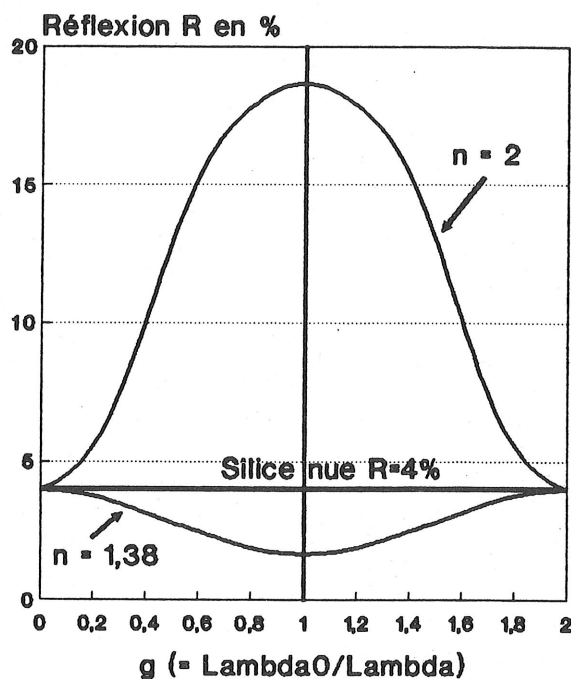


Figure I.1 : Variation de la réflexion d'une monocouche d'indice n déposée sur un substrat de silice, pour différentes valeurs de n , en fonction de g ($g = \frac{\lambda_0}{\lambda}$; on ne tient compte que d'une face du substrat).

On s'aperçoit que l'effet antireflet n'apparaît que si l'indice de la couche est inférieur à l'indice du substrat. La valeur de l'extrémum à λ_o a pour valeur :

$$R(\lambda_o) = \left(\frac{n_o n_s - n^2}{n_o n_s + n^2} \right)^2$$

Ainsi, pour que $R(\lambda_o)$ s'annule, il faut que $n = \sqrt{n_o n_s}$.

Application numérique

$n_o = 1$; $n_s = 1.45$. D'où $n = 1,20$.

Or, le matériau ayant l'indice le plus faible dans le visible est MgF_2 avec 1,38. Par conséquent, il est impossible de trouver un diélectrique ayant un indice aussi faible. Pour mémoire, avec ce matériau, la réflexion minimale que l'on peut obtenir est de 1,8%.

Ainsi, pour qu'un antireflet simple couche soit efficace ($R = 0\%$), il faut nécessairement déposer ce film sur un substrat haut indice. Or, pour des applications dans les domaines du visible ou du proche infrarouge, de tels matériaux ne sont pas transparents ce qui pose un sérieux problème. De plus, même si cela était le cas, l'effet antireflet ne serait valable que pour une longueur d'onde λ_o ; ceci implique un contrôle parfait de l'épaisseur déposée pour être parfaitement centré ce qui n'est malheureusement pas toujours le cas.

Par conséquent, il est nécessaire de réaliser des empilements multicouches pour atteindre des niveaux de transmission presque parfaits (99,99%) et ce sur un large domaine spectral.

Les deux matériaux que nous avons utilisés sont l'oxyde de silicium pour la couche bas indice (B) et le nitrure de silicium pour la couche haut indice (H).

Par convention, précisons que le symbole "B" (respectivement "H") représente une couche bas indice (respectivement haut indice) d'épaisseur optique $\lambda/4$ où λ est la longueur d'onde de centrage de l'empilement (en ce qui nous concerne, $\lambda = 1064$ nm).

Les structures antireflets que nous avons réalisées sont des empilements de quatre couches a H b B c H d B (a, b, c, d réels) qui sont calculés pour être utilisés en incidence normale.

Un exemple de structure optimisée pour les oxynitrides est présenté dans le tableau ci-dessous.

La longueur d'onde de centrage est 1064 nm et le substrat en BK7.

On obtient des performances presque parfaites (*figure I.2*) : ainsi, la transmission moyenne est supérieure à 99,9% sur 120 nm et elle est maximale à 1064 nm (99,99%).

Ces performances ne pourraient pas être atteintes avec des empilements utilisant uniquement des couches quart-d'onde ou demi-onde de différents matériaux ; les niveaux de transmission sont bien moindres .

Numéro couche	Indice à λ	Epaisseur optique
substrat	1,506	
1	1,955	1,947 H
2	1,452	1,428 B
3	1,955	1,556 H
4	1,452	0,761 B

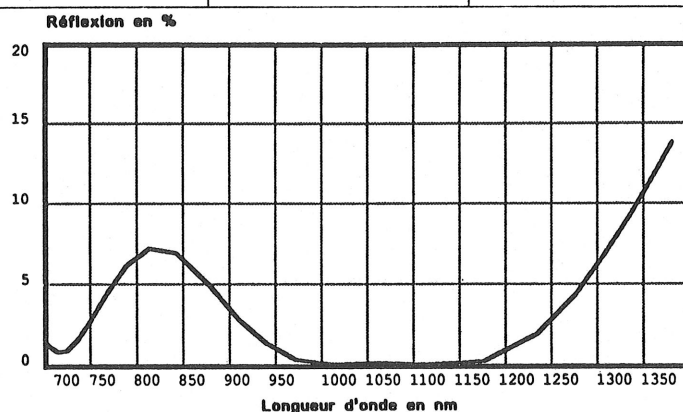


Figure I.2 : Spectre théorique en réflexion d'un antireflet obtenu à partir des oxy-nitrures.

Comme l'indique le tableau, les coefficients (a, b, c, d) ne sont pas triviaux à déterminer car ils ne correspondent pas à des dessins d'empilements connus et classiques. On ne peut les évaluer avec précision qu'à l'aide de simulations informatiques. La puissance de calcul des ordinateurs nous permet même de les optimiser à des niveaux de qualité qu'il serait quasiment impossible d'atteindre par des techniques classiques de calcul (diagramme d'admittance).

Mais le succès des techniques d'optimisation dépend très largement de la solution de départ qui a des performances relativement proches de ce que l'on souhaite. Il n'y a à priori pas de limites de calcul pour les optimisations bien que le nombre de paramètres à ajuster (indice, épaisseur pour chaque couche) soit considérable. Ainsi, théoriquement, nous pouvons toujours avoir accès à des empilements dont les performances optiques sont quasi parfaites sur une certaine bande spectrale.

Néanmoins, il y a encore actuellement une limite physique : malgré la constante amélioration du potentiel des bâtis de dépôt sous vide, la capacité à réaliser des couches minces

ayant précisément l'épaisseur optique désirée constitue une limitation importante. La moindre erreur provoquera une baisse immédiate du niveau de transmission surtout en ce qui concerne les antireflets.

Nous venons de parler d'antireflets fonctionnant en incidence normale. Mais, nous avons aussi abordé la synthèse de ce type d'empilement utilisés sous incidence oblique (45° en l'occurrence ici) : très souvent, on traite ainsi la face arrière de composant tel que des séparatrices 50/50 (50% du flux incident réfléchi et les autres 50% transmis) pour ne pas altérer les performances intrinsèques de ce traitement.

Dans ce cas, il faut faire très attention à l'état de polarisation du faisceau incident (p ou s) : si l'empilement n'a pas été conçu pour une polarisation particulière, nous avons vérifié qu'il vaudrait mieux utiliser l'antireflet avec une polarisation incidente de type p car la réflexion résiduelle est beaucoup plus faible dans ce cas (*figure I.3*). Ce résultat est indépendant du type d'antireflet ; c'est une propriété intrinsèque de ces structures en incidence oblique.

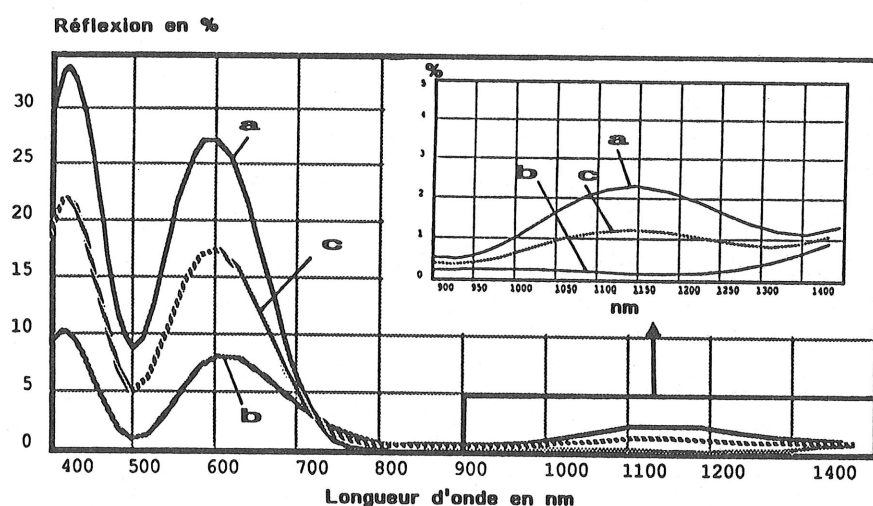


Figure I.3 : Spectre en réflexion d'un antireflet pour différents états de polarisation :
a) s ; b) p ; c) $\frac{1}{2} (s + p)$ (incidence 45°).

Ce comportement différent de l'antireflet selon la polarisation peut être inversé si l'optimisation informatique est réalisée dès le départ avec une direction de polarisation bien précise. Ainsi, nous avons pu obtenir le résultat suivant pour un antireflet quatre couches :

$$T_s = 99,99\% \quad \text{et} \quad T_p = 98,88\%$$

- s et p correspondant aux deux états de polarisation.

I.1.2 - Les miroirs multidiélectriques

I.1.2.a - Définition

Pour les miroirs utilisés dans la majorité des instruments d'optique, de simples couches métalliques déposées sur les substrats donnent généralement des résultats satisfaisants : le niveau de réflexion est bon ($> 95\%$ pour l'argent) et cela sur un très large domaine de longueur d'onde. En contrepartie, ces couches sont peu dures (quelques centaines de kgf/mm^2) et elles

s'oxydent très facilement. D'autre part, elles absorbent énormément (visible, proche I.R.) ce qui est inacceptable dans des applications telles que des interféromètres ou des cavités laser. La solution qui a été trouvée est de réaliser des empilements multicouches de diélectriques : le niveau de réflexion est amélioré et peut même atteindre théoriquement 100% mais, en revanche, la zone de haute réflexion est très étroite par rapport aux miroirs métalliques (quelques dizaines de nm).

Classiquement, ces miroirs R_{max} sont réalisés en empilant alternativement des couches quart-d'onde de haut indice (H) et de bas indice (B) : on définit alors une quantité appelée "doublet", formé d'une couche H et d'une couche B , dont le nombre impose la valeur maximale de la réflexion. Ainsi, on peut écrire la formule des empilements quart-d'onde les plus couramment utilisés sous la forme :

$$(HB)^n H BB$$

avec :

- H : couche haut indice quart d'onde à $\lambda = 1064$ nm
- B : couche bas indice quart d'onde à $\lambda = 1064$ nm
- n : nombre de doublets.

Pour que l'effet "miroir" soit maximal, il faut impérativement que la première et la dernière couche soit de haut indice (nous sous-entendons toujours que les substrats utilisés sont en verre donc d'indice faible). La dernière couche BB n'a bien entendu aucune incidence sur les caractéristiques optiques de l'empilement car elle est demi-onde. Par contre, elle a un rôle de protection de l'empilement contre le milieu extérieur pour éviter qu'il soit endommagé mécaniquement ou chimiquement. Nous avons mis en évidence une autre utilité de cette couche terminale : on peut s'en servir pour aplanir l'ensemble de l'empilement afin que la planéité du front d'onde incident (faisceau collimaté) ne soit pas détérioré après réflexion sur le composant. Pour cela, on peut en ajoutant plus ou moins de matière selon les endroits, obtenir une surface quasiment plane sans pour autant trop affecter la valeur de la réflectance (variation de $4 \cdot 10^{-7}$).

La figure I.4 montre de quelle manière varie la réflexion d'un miroir avec le nombre de doublets n .

En empilant quelques doublets, la réflexion augmente très rapidement et, à partir du dixième, elle stagne ; il faut alors empiler un nombre important de couples HB pour espérer gagner une décade sur l'intensité transmise T résiduelle. Cette variation est normale si l'on observe la formule ci-dessous exprimant la valeur de la réflexion maximale d'un miroir $(HB)^n HBB$ en fonction du nombre de doublets n [92,107] :

$$R_{max} = \left(\frac{1 - \left(\frac{n_H}{n_B}\right)^{2n} \times \frac{n_H^2}{n_s}}{1 + \left(\frac{n_H}{n_B}\right)^{2n} \times \frac{n_H^2}{n_s}} \right)^2 \quad (I.2)$$

où :

- le milieu incident est l'air ($n_o = 1$)
- n_s : indice du substrat
- n_H et n_B : indices des couches quart-d'onde haut et bas indice.

D'après (I.2), on pourrait augmenter n indéfiniment pour obtenir théoriquement une réflexion de 100%. Ceci n'est expérimentalement pas réalisable. En effet, d'une part, l'épaisseur géométrique globale de l'empilement deviendrait trop importante (6 - 7 μm) et les contraintes internes aux couches feraient inévitablement se décoller le traitement du substrat. D'autre part, quand on atteint des niveaux de transmission inférieurs à 10^{-5} (densité optique de 5), les pertes (absorbance, diffusion) ne sont plus négligeables et ce sont alors elles qui vont limiter la valeur de la réflectance maximale.

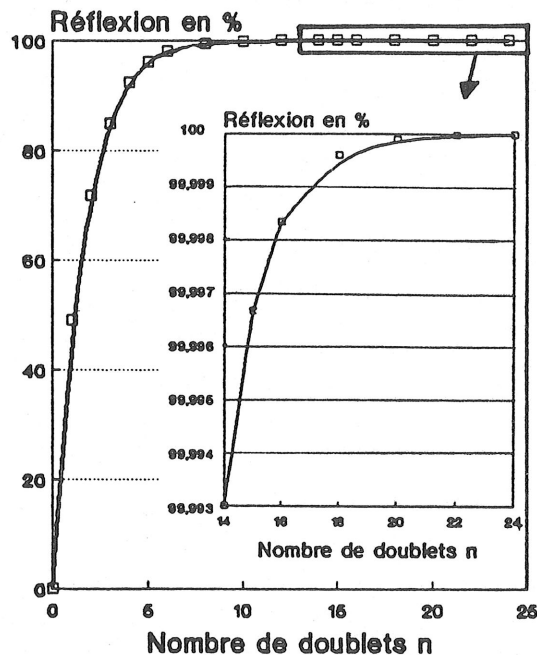


Figure I.4 : Variation de la réflexion en fonction du nombre de doublets (empilement $(HB)^n$ HBB ; H : nitrure ; B : oxyde).

Comme nous l'avons déjà précisé, la largeur de la bande spectrale réflectrice est limitée. Elle dépend de l'écart d'indice existant entre les couches haut et bas indice : plus cet écart est important, plus la bande spectrale est large et bien définie (figure I.5).

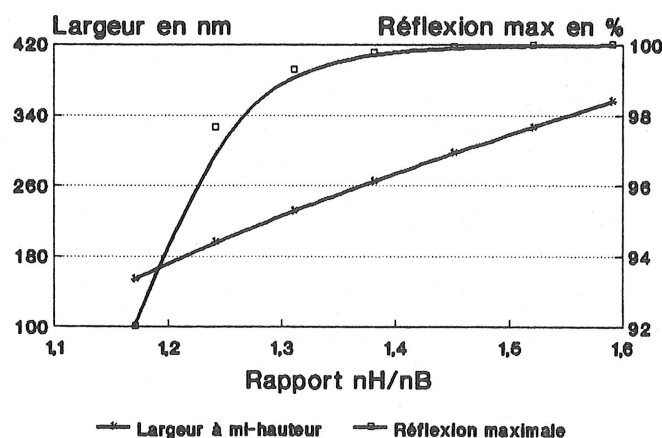


Figure I.5 : Variation de la largeur à mi-hauteur de la bande spectrale réflectrice et de la réflexion maximale en fonction de l'écart d'indice n_H/n_B (empilement $(HB)^{10}$ HBB ; $n_B = 1,45$).

Idéalement, il faudrait empiler des matériaux ayant des indices les plus différents possibles mais, comme pour les antireflets, nous sommes limités par les diélectriques existants qui ont les propriétés adéquates dans le visible et le proche infrarouge (transparence, faible absorbance) : l'indice le plus bas est celui de MgF_2 (1,38 à 633 nm) et le plus haut celui du ZnS (2,3 à 633 nm). Outre la diminution de la largeur, la valeur de la réflexion maximale diminue pour un empilement donné quand le rapport n_H/n_B décroît (*figure I.5*). Ceci implique que pour avoir les mêmes performances, il faut empiler plus de doublets lorsque l'écart d'indice est faible ce qui augmente le risque de décohésion de la structure.

En résumé, il vaut mieux avoir deux matériaux d'indice très différents pour éviter tous ces problèmes : avec les oxynitrures, la couche haut indice est le nitrure ($n = 2$ à 633 nm) et celle bas indice est l'oxyde ($n = 1,45$ à 633 nm) ce qui nous garantit une bande réfléchissante de l'ordre de 250 nm de large. Cette dernière est d'ailleurs visible sur la *figure I.6.a* où est présenté le spectre typique d'un empilement multidiélectrique, quart d'onde à $\lambda_o = 1064$ nm, du type (HB)¹⁰ HBB ; elle correspond à la réflexion fondamentale et est centrée à λ_o .

Mais, comme on peut le constater, d'autres zones de forte réflectance apparaissent sur ce spectre ; ce sont les différents harmoniques du fondamental. Ces derniers sont centrés à toute longueur d'onde λ pour laquelle les épaisseurs optiques des couches haut et bas indice sont égales à un nombre impair de $\lambda/4$; c'est pourquoi nous avons des harmoniques à $\lambda_o/3$; $\lambda_o/5$; $\lambda_o/7$; $\lambda_o/9$.

Mais en général, quand on utilise des substrats du type du verre pour nos applications, ils ne sont pas visibles excepté le premier ordre du fait du gap optique des substrats (forte absorbance dans l'U.V.) : la longueur d'onde de coupure est aux environs de 180 nm. On remarque aussi que plus l'ordre de l'harmonique est élevé, plus sa largeur à mi-hauteur est faible et, du même coup, la valeur de la réflexion maximale décroît elle aussi. Ces bandes réfléchissantes sont donc difficiles à utiliser et beaucoup moins performantes que la réflexion fondamentale.

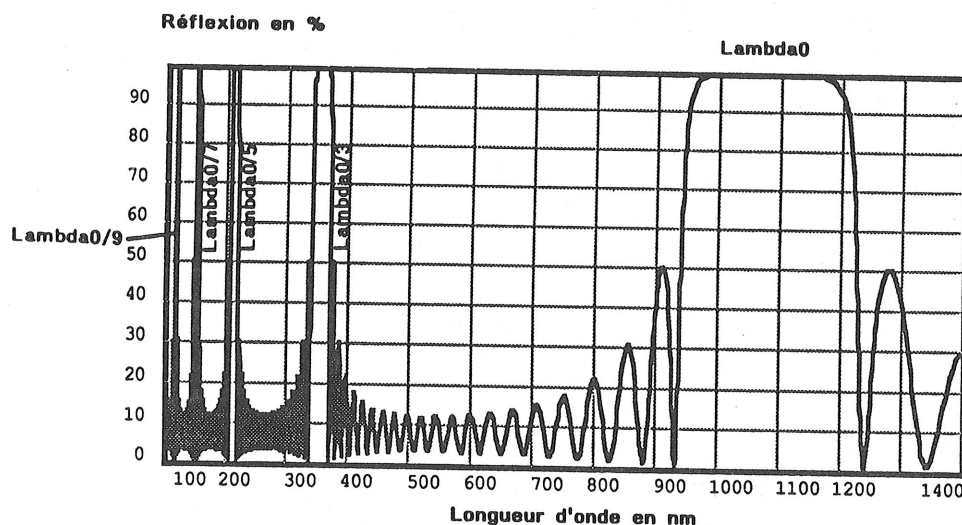


Figure I.6.a : Spectre typique d'un miroir quart d'onde ($\lambda_o = 1064$ nm, empilement (HB)¹⁰ HBB).

I.1.2.b - Conséquences d'erreurs faites sur les épaisseurs optiques

Les deux lobes latéraux que l'on distingue autour du pic principal de réflexion ont un grand intérêt : ils sont au même niveau si aucune erreur n'est commise sur l'empilement ; par contre, si les couches ne sont pas rigoureusement quart-d'onde à λ_o , un écart apparaît alors entre les maximums de réflexion R_{max1} et R_{max2} (figure I.6.b). Un autre moyen simple de constater ce phénomène est l'apparition d'un harmonique à $\lambda_o/2$ qui est le signe d'une erreur importante (5 %) sur l'épaisseur optique des couches (figure I.6.b) (ceci est valable si la longueur d'onde de centrage est dans le proche I.R où la dispersion d'indice n'intervient pas trop). Son intensité R_{max3} est d'autant plus grande que l'écart par rapport à des couches quart-d'onde est grand.

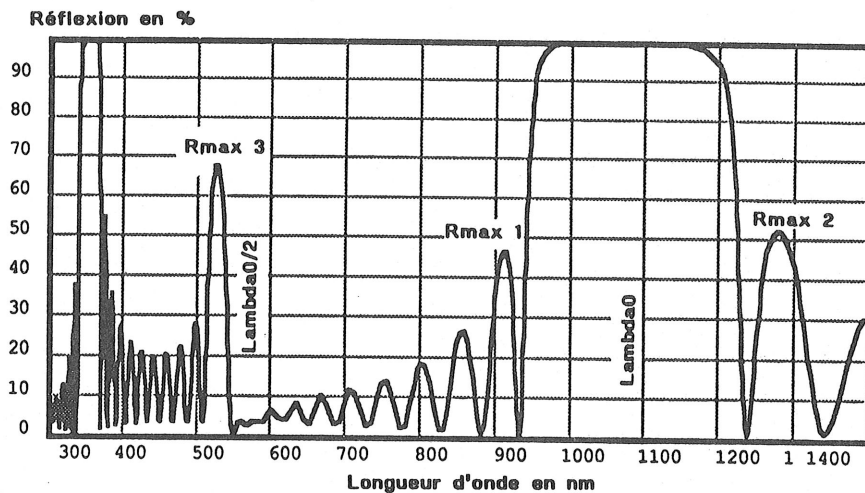


Figure I.6.b : Modification du spectre si les couches ne sont pas rigoureusement quart-d'onde.

Ainsi, par une simple observation du spectre, on peut savoir immédiatement si l'empilement réalisé est de bonne qualité.

Mais la principale conséquence de ces erreurs d'épaisseur est le décentrage de la zone de réflexion maximale. C'est un problème important car, de ce fait, les performances en réflectance de l'empilement baissent (le maximum n'est plus à λ_o) ce qui peut être très préjudiciable pour l'application optique utilisant ce composant. Le sens du décentrage dépend de la nature de l'erreur commise, à savoir : si, pour une couche, $n.e > \lambda_o/4$, alors la longueur d'onde de centrage λ sera supérieure à λ_o et inversement.

En général, quand on réalise expérimentalement un empilement de ce type, si l'on commet une erreur d'étalonnage sur tel ou tel matériau, toutes les couches ne seront pas rigoureusement quart-d'onde amplifiant encore ce phénomène.

Par des simulations informatiques, nous avons commis des erreurs systématiques sur les couches haut ou bas indice pour évaluer leur effet sur le décentrage du miroir ; nous nous sommes aussi intéressés aux valeurs de réflexion R_{max1} et R_{max2} des deux lobes latéraux et R_{max3} de l'harmonique parasite à $\lambda_o/2$.

Erreur	Centrage (nm)	R_{max} 1 (%)	R_{max} 2 (%)	R_{max} 3 (%)
0% H ; 0% B	1064	37,4	37,4	n'existe pas
+ 5% H ; 0% B	1090	38,8	36,4	27,1
- 5% H ; 0% B	1038	35,9	38,5	27,4
0% H ; + 5% B	1092	36	38,5	26,4
0% H ; - 5% B	1036	38,9	36,4	28
+ 5% H ; - 5% B	1062	39,9	35,3	44,6
- 5% H ; + 5% B	1066	34,5	39,4	43,6
+ 5% H ; + 5% B	1118	37,4	37,4	n'existe pas
- 5% H ; - 5% B	1010	37,4	37,4	n'existe pas

Nota : (HB)¹⁰ HBB ; $\lambda_o = 1064$ nm ; H = nitrure ; B = oxyde.

Avec un tableau de ce type, nous sommes en mesure de savoir, suivant l'allure du spectre expérimental, si l'empilement réalisé est bien formé de couche quart-d'onde. Avec des recoupements entre les quatre paramètres ci-dessus, on peut savoir précisément quel matériau n'a pas été déposé correctement. Il est intéressant de noter que la valeur du centrage prise individuellement n'est une référence du bon déroulement de l'expérience : en effet, si l'on commet des erreurs opposées sur les couches haut et bas indice, la zone de réflexion principale sera toujours parfaitement centrée à λ_o bien que l'empilement ne soit pas quart-d'onde (voir tableau) ; néanmoins, dans ce cas, une légère baisse de la réflexion maximale est à noter. Cette constatation est valable pour les trois autres paramètres.

Par conséquent, il faut impérativement s'enquérir des quatre valeurs (λ centrage, R_{max} 1, 2 et 3) pour être à même de dire si un éventuel problème s'est produit lors du dépôt. Par des simulations, en tenant compte de ces erreurs, il nous est facilement possible d'ajuster notre

spectre théorique au spectre réel et ainsi de corriger ces écarts lors du prochain dépôt, une fois que nous les avons déterminés.

Nous mettons ici, en évidence, les difficultés à contrôler in-situ les épaisseurs déposées avec une bonne précision : le contrôle optique in-situ (O.M.S) est un bon moyen ; les balances à quartz en sont un autre quoique plus aléatoire.

Nous venons de parler d'une erreur systématique faite sur les couches haut ou bas indice. Mais des incidents de manipulation peuvent se produire lors des expériences sur seulement une des couches de l'empilement et, selon que cela se produit au début ou à la fin du multicouche, le résultat ne sera pas le même. Par exemple, pour fixer les idées, si nous commettons une erreur de 10% sur la première couche haut indice d'un empilement (HB)¹⁰ HBB, le décentrage sera de 2 nm ; par contre, si cela se passe sur le dernier doublet, le décentrage sera double (4 nm). Pour expliquer ce phénomène, il peut considérer la variation de l'intensité du champ électrique \vec{E} dans l'empilement (figure I.7).

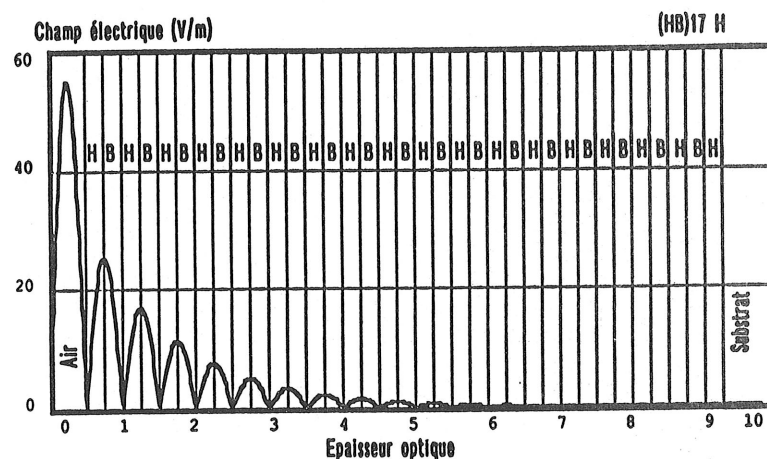


Figure I.7 : Variation de l'intensité du champ électrique dans un miroir multidiélectrique (empilement (HB)¹⁷ H à 1064 nm).

On constate que cette dernière décroît très rapidement dès les premiers doublets et qu'elle est pratiquement nulle à partir de la dixième couche (à noter que la numérotation des couches est inverse car nous nous plaçons du point de vue de la lumière incidente arrivant sur le composant). Ainsi, lorsqu'une erreur est commise après les premières couches, elle sera pratiquement ignorée par le faisceau incident car l'intensité du champ sera trop faible.

En résumé, les conséquences d'une épaisseur optique erronée sont négligeables si, d'une part, le nombre de doublets est important et si cela se produit au début du dépôt (couches proches du substrat).

I.1.2.c : Miroirs large bande et multibandes

Nous avons parlé au paragraphe I.1.2.a de la relative faible largeur à mi-hauteur de la bande réflectrice (250 nm). Il y a une méthode très commode pour remédier à ce problème ; il suffit d'empiler plusieurs structures quart-d'onde (HB)ⁿ H les unes sur les autres, chacune

étant centrée à une longueur d'onde différente des autres. On peut constater le résultat sur la figure I.8.

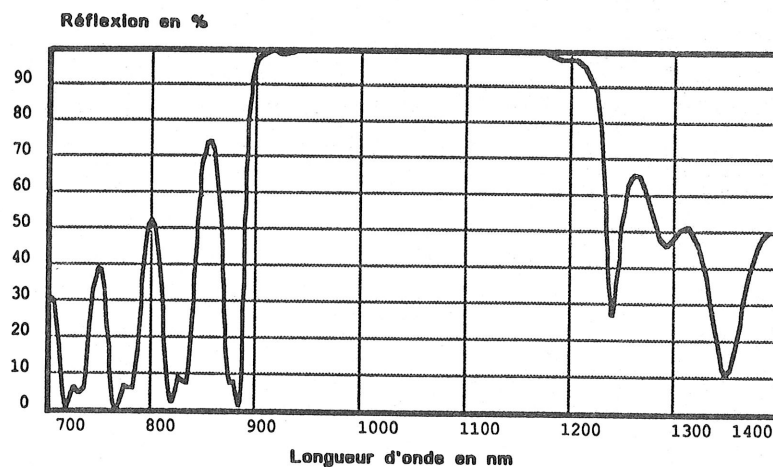


Figure I.8 : Spectre en réflexion d'un miroir large bande.

L'empilement réalisé a pour formule :

$$(0,95H \ 0,95B)^{10} \ 0,95H \ (HB)^{10} \ HBB$$

Les longueurs d'onde de centrage des deux structures sont ainsi pour la première 1011 nm et pour la deuxième 1064 nm. On constate la nette augmentation de la largeur (30%) bien que le spectre soit un peu plus irrégulier. Il y a en effet quelques interférences résiduelles sur la zone réfléchissante dues au recouvrement des deux miroirs que nous avons empilés. Il faut savoir que plus nous décalerons en longueur d'onde les deux empilements l'un par rapport à l'autre, plus ce phénomène sera important et gênant ; nous perdrons ainsi le bénéfice de l'élargissement.

Nous nous sommes aperçus en outre qu'il vaudrait mieux déposer en premier, comme nous l'avons fait, le miroir centré à la longueur d'onde la plus courte plutôt que l'inverse car la bande réfléchissante est plus large. D'autre part, en théorie, nous pourrions empiler trois voire quatre miroirs pour obtenir des largeurs encore plus importantes ; mais les contraintes internes des couches vont limiter le nombre de doublets que nous pouvons empiler car l'épaisseur géométrique totale de l'empilement devient trop importante. Au-dessus de $7 \mu m$, un arrachage de la structure est très courant d'où cette limitation physique.

On veut le plus souvent accroître la largeur de la bande réfléchissante car, pour certaines applications, le composant doit être efficace pour deux longueurs d'onde relativement proches. Mais, si ces dernières sont trop différentes, on ne peut pas élargir indéfiniment la bande de réflexion comme nous venons de le préciser.

Il faut alors réaliser des empilements multibandes qui ne sont bien entendu plus simplement constitués de couches quart-d'onde : il est par conséquent impératif d'utiliser des programmes d'optimisation car il n'y a pas de solution simple. On peut ainsi obtenir des spectres comme ceux représentés sur la figure I.9.

On constate néanmoins que le nombre de couches est important ; ce genre de composant est utilisé comme "antilarser".

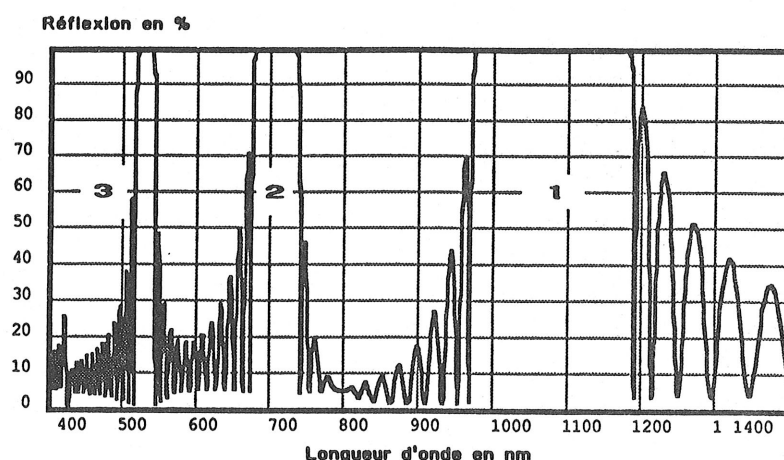


Figure I.9 : Spectre d'un miroir tribande de formule $(a H b B c H b B)^{13} a H$ avec $a = 2,13$; $b = 1,13$; $c = 1,35$; H = nitrure ; B = oxyde ; substrat = silice.

I.1.2.d : Effet de l'état de polarisation

Jusqu'à présent, nous avons parlé d'empilements réflecteurs haute efficacité fonctionnant en incidence normale. Il est alors intéressant de voir l'influence de la polarisation sur ces miroirs lorsque l'on travaille en incidence oblique.

Incidence	Polarisation	Centrage (nm)	R_{max} en %
0°		1064	99,885
10°	P	1058	99,895
	S	1058	99,875
20°	P	1042	99,836
	S	1042	99,919
30°	P	1016	99,742
	S	1016	99,948

Nota : empilement $(HB)^{10} HBB$; $\lambda_{centrage} = 1064$ nm ; H = nitrure ; B = oxyde.

On constate le déplacement de la longueur d'onde de centrage vers les courtes longueurs d'onde quand l'angle d'incidence croît ; il faut tenir compte de ce décalage lors du dépôt si le composant synthétisé doit fonctionner en incidence oblique. Des exemples significatifs de ce phénomène sont les miroirs utilisés dans le gyrolaser : dans ces systèmes, les trois miroirs fonctionnent à 30° d'incidence et doivent être réflecteurs à 633 nm (longueur d'onde du laser $He - Ne$) ; il faut alors déposer des couches quart d'onde à 660 nm pour que, une fois placé dans le gyrolaser, le miroir soit opérationnel.

Pour expliquer cela, il faut considérer deux choses.

D'une part, la variation du facteur de phase δ en fonction de l'incidence est donnée par la formule :

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} n. e. \cos \theta'$$

où θ' est l'angle d'incidence dans la couche mince.

Cette formule est valable pour les deux polarisations p et s . L'épaisseur optique apparente est $n. e. \cos \theta'$; ainsi, les couches semblent plus "fines".

D'autre part, en incidence oblique, on définit un indice efficace η pour une couche d'indice n qui dépend de l'état de polarisation :

- polarisation p : $\eta_p = n / \cos \theta'$
- polarisation s : $\eta_s = n. \cos \theta'$.

Considérons une couche quart-d'onde à λ_o en incidence normale ($\frac{\lambda_o}{4} = n.e$) ; nous avons $\delta_o = \frac{\pi}{2}$ à λ_o . Si l'incidence est oblique (θ_o dans le milieu incident, en l'occurrence l'air), la couche devient quart-d'onde à :

$$\lambda' = \lambda_o \cos \theta' \quad (I.3)$$

θ' est déterminé avec la loi de Descartes :

$$\sin \theta_o = \eta \sin \theta'$$

On obtient ainsi :

- polarisation s :

$$\sin \theta_o = n \tan \theta' \quad (I.4)$$

- polarisation p :

$$\sin \theta_o = \frac{n}{2} \sin 2\theta' \quad (I.5)$$

Pour de faibles angles, ces deux formules sont quasiment identiques ce qui explique que, pour les deux polarisations, le centrage soit le même (voir tableau).

Par conséquent, la formule (I.3) explicite pourquoi, lorsque l'angle d'incidence θ_o augmente (donc aussi quand θ' augmente), le miroir se décale vers les courtes longueurs d'onde.

De plus, si l'on choisit la polarisation s pour le faisceau incident, on s'aperçoit que les performances optiques du miroir sont meilleures (réflexion maximale supérieure, voir tableau) ; en outre, la bande réflectrice est environ 10% plus large (figure I.10).

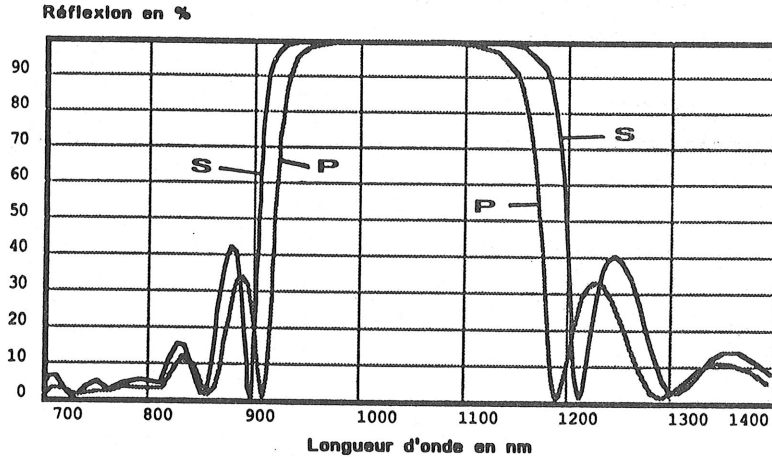


Figure I.10 : Spectre d'un miroir $(HB)^{10}$ HBB en fonction de la polarisation incidente (incidence 30° , $\lambda_{\text{référence}} = 1112 \text{ nm}$ d'où centrage à 1064 nm en incidence oblique).

La largeur à mi-hauteur est proportionnelle à la quantité ^[107] :

$$U = \arcsin \left(\frac{n_H - n_B}{n_H + n_B} \right) = \arcsin \left(\frac{\frac{n_H}{n_B} - 1}{\frac{n_H}{n_B} + 1} \right) \quad (I.6)$$

où :

- n_H : indice de la couche haut indice
- n_B : indice de la couche bas indice.

En incidence oblique, suivant que nous choisissons un faisceau polarisé p ou s , le rapport $\frac{n_H}{n_B}$ est soit multiplié par $\frac{\cos \theta'_B}{\cos \theta'_H}$ (polarisation p), soit par $\frac{\cos \theta'_H}{\cos \theta'_B}$ (polarisation s).

Or, d'après les formules (I.4) et (I.5), l'angle θ'_B est toujours supérieur à l'angle θ'_H donc $\frac{\cos \theta'_H}{\cos \theta'_B} > 1$. Ceci implique que $U_s > U_p$ d'où l'augmentation de la largeur à mi-hauteur quand la polarisation incidente est s .

Ces considérations s'appliquent aussi à la réflexion maximale R_{max} d'un miroir si l'on tient compte de la formule I.2. Ceci explique pourquoi, pour une polarisation incidente s , la réflectance est plus grande que dans le cas d'une polarisation incidente de type p .

En effet, pour un miroir $(HB)^{10}$ HBB à 30° d'incidence par exemple, on obtient :

- polarisation incidente p : $R_{max} = 99,80\%$
- polarisation incidente s : $R_{max} = 99,95\%$.

Tout ce qui vient d'être dit prouve que, dans la mesure où c'est possible, il vaut mieux que le faisceau incident soit polarisé s si l'on veut utiliser un miroir multidiélectrique en incidence oblique (meilleures performances) ; cette constatation est inverse à celle que nous avons faite pour les antireflets multicouches (figure I.3). Ainsi, pour des composants ayant un traitement réflecteur sur une face et un antireflet sur l'autre, il faudra trouver un compromis entre les deux

états de polarisation pour que l'efficacité des deux traitements ne soit pas trop altérée. Nous pensons ici au cas des séparatrices de faisceau 50/50.

Toutes ces considérations sont uniquement valables si les couches minces ne présentent pas de biréfringence parasite liée à leur structure. Comme nous l'avons précisé dans la première partie, ceci est dû à des directions de croissance privilégiées impliquant une structure colonnaire ; c'est souvent le cas pour des couches synthétisées par évaporation.

En ce qui nous concerne, il n'y a aucun risque d'obtenir une telle structure par pulvérisation (par plasma ou par faisceaux d'ions) du fait des énergies mises en jeu et de la distance cible-substrat : en évaporation, du fait de la distance source-substrat, la croissance colonnaire est favorisée (grande variété d'angles d'incidence sur le porte-substrats).

I.1.2.e : Conclusion

Nous pouvons donc dire que la synthèse d'un empilement réflecteur haute efficacité n'est pas une chose facile étant donné le nombre de paramètres à contrôler qui augmente avec le nombre de couches déposées. Une erreur sur l'un d'eux peut avoir certaines conséquences fâcheuses (décentrage, baisse de réflexion) et compte tenu des moyens de contrôle dont nous disposons (O.M.S. dont la précision chute quand la réflexion de l'empilement augmente au fur et à mesure que l'on empile des couches ; balance à quartz dont la précision évolue aussi avec le vieillissement du quartz), il est inévitable qu'au cours d'expériences qui peuvent durer plusieurs dizaines d'heures, des erreurs soient commises.

Pour compenser cela, des précautions sont prises à savoir que nous déposons quelques doublets supplémentaires pour avoir une valeur de réflexion maximale R_{max} supérieure à celle que l'on souhaite. Ainsi, même si un léger décentrage se produit, le cahier des charges sera toujours rempli.

Comme on peut le constater, il est facile de compenser certains décalages avec un miroir multidiélectrique ; ceci n'est pas le cas pour les antireflets car, comme nous l'avons vu, le dessin de l'empilement est très complexe (pas de couches quart-d'onde). Une nouvelle optimisation s'avère indispensable pour corriger les erreurs commises.

I.2 - Mesures de diffusion

I.2.1 : Introduction

Dans la première partie, nous avons décrit en détail la technique de mesure de l'absorption, première origine des pertes dans les couches minces. Nous en reparlerons dans le paragraphe suivant, lors de l'étude des empilements réalisés d'une part à partir des oxynitrures de silicium et d'autre part à partir d'oxydes classiques (SiO_2/Ta_2O_5).

Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser à la diffusion qui est la deuxième origine des pertes dans les films. Contrairement à l'absorbance liée aux propriétés intrinsèques des matériaux employés (impuretés, composition), la présence de la diffusion dans les couches est principalement due à des défauts de structure, volumiques ou en surface : les défauts de surface sont occasionnés par la rugosité du substrat qui est reproduite à chaque interface de l'empilement mais aussi parfois par la structure colonnaire des couches (nous ne sommes pas concernés ici) ;

les défauts volumiques quant à eux sont dus à des variations locales des constantes optiques et sont habituellement liés à des particules de poussière prisonnières dans les couches ou également à la présence de joints de grains ou de trous.

Ce sont donc le nettoyage des substrats et la qualité du vide dans la chambre qui vont contrôler le niveau de diffusion. Une rugosité supplémentaire peut apparaître selon la nature de la technique de dépôt employée, comme nous le verrons.

Contrairement au phénomène d'absorption qui provoque une perte d'énergie du faisceau incident par dissipation sous forme de chaleur dans le traitement, le flux perdu par diffusion est défléchi et réémerge de l'empilement dans des directions différentes (isotropie) ; cet effet peut être gênant surtout dans des interféromètres car cette lumière diffusée peut venir perturber le bon fonctionnement de l'appareil.

Ces deux sources de pertes dans les couches minces sont parfois étroitement liées, ce qui peut fausser les mesures : en effet, si l'on fait une mesure d'absorption par "effet mirage" et que les faisceaux sonde et pompe sont focalisés sur un point diffusant de l'échantillon, la valeur de l'absorbance mesurée sera plus importante que si, au niveau du point de focalisation, il n'y avait pas de défaut. Néanmoins, dans la plupart des cas, nous pouvons séparer la diffusion de l'absorption en choisissant un point non diffusant.

I.2.2 : Aspect théorique [108,109]

Lorsqu'un faisceau incident tombe sur une surface même parfaitement polie, une partie de cette lumière ne suit pas les lois de Descartes et est diffusée dans tout l'espace de façon isotropique (on peut même traiter ce phénomène avec la théorie de la diffraction [109]). Cela vient du fait qu'une surface n'est pas géométriquement parfaite mais possède des irrégularités dont le spectre de Fourier contient des périodes spatiales supérieures à la longueur d'onde λ du rayonnement incident ; il y aura alors interaction entre la radiation électromagnétique et la matière. De même, un milieu même certifié homogène peut avoir des inhomogénéités d'indice (de période spatiale $> \lambda$) engendrant aussi de la lumière diffusée.

Nous pouvons alors définir quatre sources de diffusion :

1) - Topographie de la surface

Qu'elle soit analysée en réflexion ou en transmission, elle introduit une variation de phase du front d'onde qui peut être analysée par la théorie de la diffraction. Néanmoins, comme nous le verrons plus tard, on préfère toujours travailler en réflexion car, sinon, la diffusion totale observée intègre une multitude de composantes diffusées, dues aux deux surfaces, au matériau massif mais aussi aux réflexions multiples dans le composant (car il y a toujours un petit angle d'incidence).

2) - Contamination de la surface

Elle est plus difficile à caractériser. Les particules présentes dans l'atmosphère ambiante dont les dimensions ne sont pas petites par rapport à la longueur d'onde du faisceau incident produisent de la diffusion dont l'intensité et la polarisation dépendent de la nature, de la forme et de la taille de ces contaminants. Ainsi, bien nettoyer les échantillons et travailler dans des

conditions propres (salle blanche) sont deux conditions à respecter scrupuleusement pour ne plus être gêné par ce phénomène.

3) - Fluctuation de l'indice du matériau massif

Cette source de diffusion ne nous concerne pas car nos couches minces et nos substrats sont parfaitement homogènes en indice (pas de gradient d'indice en profondeur, voir la première partie).

4) - Particules dans la masse

La diffusion dans ce cas est due à de petites bulles, à des inclusions ou à des contaminations (molécules) des couches minces. Elle est similaire en nature à celle occasionnée par les particules en surface à l'exception du fait que l'on ne peut pas les supprimer par nettoyage. Leur taille est en général inférieure à la longueur d'onde λ de la lumière si bien que la diffusion est de type Rayleigh : elle est en outre proportionnelle à $1/\lambda^4$.

A l'exception de quelques cas spéciaux, il n'existe pas de solution analytique simple décrivant complètement la diffusion observée (diffraction). Par conséquent, connaissant les différentes sources de diffusion, il faut être maintenant capable de l'évaluer. Pour ce faire, on définit une grandeur qui la représente de façon rigoureuse : la plus communément utilisée est la B.R.D.F. (Bidirectional Reflectance Distribution Function) grandeur bidirectionnelle rapportée à la puissance lumineuse incidente. On caractérise ainsi nos échantillons en réflexion en mesurant la diffusion dans le demi espace incident, c'est-à-dire pour $z > 0$ (figure I.11).

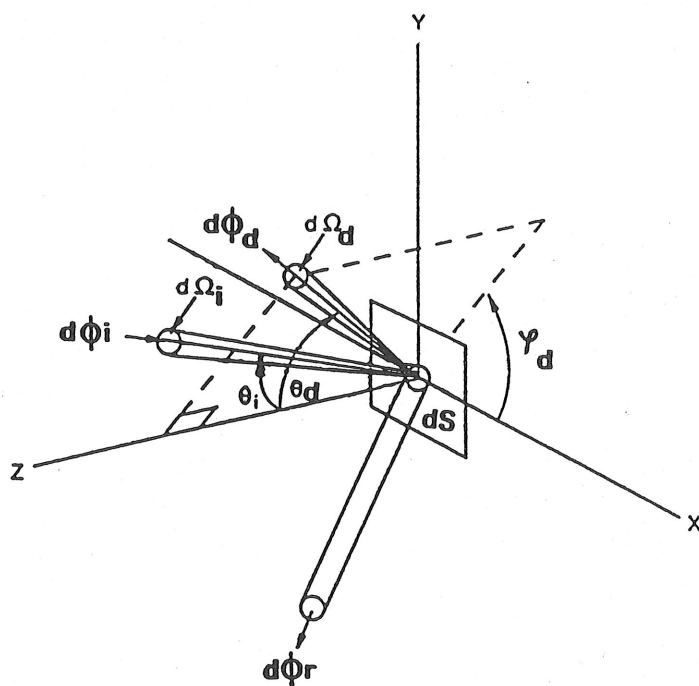


Figure I.11 : Géométrie employée pour définir la B.R.D.F. ($d\Phi_i$: flux incident ; $d\Phi_r$: flux réfléchi).

Dans ce qui suit, nous nous servons pour définir cette fonction de quantités photométriques (flux, luminance, éclairement, intensité) dont les définitions et les expressions sont présentées dans l'annexe 2.

On suppose ici que la surface étudiée est polie (les variations de la surface en hauteur sont inférieures à la longueur d'onde incidente), propre et réflectrice.

Partons d'une définition calquée sur celle du facteur de réflexion spéculaire :

$$r_1 = \frac{\text{Flux lumineux issu de } d\Omega_d}{\text{Flux lumineux issu de } d\Omega_i} = \frac{dL_d \cdot d\Omega_d \cdot dS \cdot \cos \theta_d}{L_i \cdot d\Omega_i \cdot dS \cdot \cos \theta_i}$$

où :

- L_i : luminance du faisceau incident
- dL_d : luminance de la surface dS due à la diffusion.

Or, la luminance dL_d est proportionnelle à l'éclairement incident (voir annexe 2). Ainsi, $\frac{dL_d}{L_i \cdot d\Omega_i \cdot \cos \theta_i} = \text{constante}$ et ce facteur est caractéristique de la surface étudiée.

Par contre, la quantité $d\Omega_d \cos \theta_d$ est uniquement fonction de la géométrie du faisceau de mesure (détecteur).

Ainsi, comme Nicodemus ^[108], on est amené à étudier le rapport :

$$r = \frac{r_1}{d\Omega_d \cdot \cos \theta_d} = \frac{dL_d}{L_i \cdot d\Omega_i \cdot \cos \theta_i}$$

Il dépend uniquement des angles $(\theta_i, \varphi_i, \theta_d, \varphi_d)$ mais pas du flux incident, il est bidirectionnel (théorème de réciprocité d'Helmholtz). Son unité est le sr^{-1} . On identifie r à la B.R.D.F. . On trouve donc que :

$$B.R.D.F. = \frac{dL_d}{dE_i} = \frac{\text{luminance de } dS \text{ dans la direction } (\theta_d, \varphi_d)}{\text{éclairement de } dS \text{ issu de } d\Omega_i}$$

ou encore :

$$B.R.D.F. = \frac{dI_d / (\cos \theta_d S)}{d\Phi_i \cdot dS} = \frac{dI_d}{d\Phi_i \cdot \cos \theta_d} = \frac{d\Phi_d / d\Omega_d}{d\Phi_i \cdot \cos \theta_d} \quad (I.7)$$

avec :

- $d\Phi_d$: flux diffusé dans l'angle solide $d\Omega_d$
- dI_d : intensité de dS dans la direction (θ_d, φ_d)
- $d\Phi_i$: flux incident issu de $d\Omega_i$ et reçu par dS .

Le terme $\cos \theta_d$ est désormais considéré comme un bagage historique qui n'ajoute rien physiquement (ou mathématiquement) à l'expression (I.7) ^[109]. Ainsi, parfois, on étudie la quantité $B.R.D.F. \times \cos \theta_d$ pour caractériser la diffusion d'une surface réflectrice qui est donc définie par (c'est ce dont nous nous servirons par la suite) :

$$\cos \theta_d \times B.R.D.F. = \frac{\text{Energie diffusée par unité d'angle solide}}{\text{Energie incidente}}$$

ce qui a un sens physique parfaitement compréhensible.

Pour comparer différentes surfaces diffusantes, il est souvent intéressant de connaître le flux total diffusé (ou T.I.S. : Total Integrated Scatter) par l'échantillon dans le demi-espace incident.

Comme nous travaillons en mode "réflexion", le flux total diffusé est normalisé par le flux réfléchi spéculairement par l'échantillon ; ainsi, nous avons en intégrant dans le demi-espace incident :

$$T.I.S. = \frac{\text{Flux diffusé}}{\text{Flux réfléchi spéculairement}}$$

A partir de la B.R.D.F., on ne peut pas intégrer bien souvent sur tout le domaine angulaire ; par conséquent, il faut impérativement, lorsque l'on donne une valeur pour la diffusion totale, préciser le domaine angulaire d'intégration sous peine de commettre de graves erreurs de comparaison.

Après calcul ^[109], on peut relier l'intensité totale diffusée à la rugosité R.M.S. (Root Mean Square) σ et ainsi, après quelques approximations, on obtient :

$$T.I.S. \simeq \left[\frac{4\pi \sigma \cos \theta_i}{\lambda} \right]^2 \quad (I.8)$$

c'est donc une grandeur scalaire.

A partir de cette quantité, nous serons à même d'évaluer la qualité de nos échantillons en ayant une mesure globale de la diffusion. Dans la formule (I.8), nous avons introduit la rugosité R.M.S. σ de la surface. Nous allons la définir mathématiquement.

Envisageons une surface ayant un profil à deux dimensions du type $z(x, y)$.

La rugosité est alors définie par :

$$\sigma_{R.M.S.} = \left[\frac{1}{L_x L_y} \int_0^{L_x} \int_0^{L_y} [z(x, y) - \bar{z}]^2 dx dy \right]^{1/2}$$

où \bar{z} est la valeur moyenne de $z(x, y)$ sur les distances L_x et L_y (ces valeurs correspondent à la taille de l'échantillon).

$$\bar{z} = \frac{1}{L_x L_y} \int_0^{L_x} \int_0^{L_y} z(x, y) dx dy$$

Grâce à la formule (I.8), nous avons accès à une valeur approchée de la rugosité ce qui permet rapidement de comparer les qualités de différents échantillons.

Mais, nous avons voulu avoir une approche rigoureuse ; ainsi, nous nous sommes servis d'une fonction qui est couramment utilisée en statistique pour les phénomènes aléatoires (la diffusion en est un bon exemple) : la densité spectrale de puissance ou P.S.D. (Power Spectral Density).

Cette fonction est déterminée directement à partir des données du profil de la surface $z(x, y)$ et d'une analyse de Fourier. Pour trouver la P.S.D., $z(x, y)$ est tout d'abord exprimé en terme de fréquences spatiales f_x et f_y en prenant sa transformée de Fourier à deux dimensions :

$$Z(f_x, f_y, L_x, L_y) = \int_{-\frac{L_x}{2}}^{\frac{L_x}{2}} \int_{-\frac{L_y}{2}}^{\frac{L_y}{2}} z(x, y) e^{-2\pi j (f_x x + f_y y)} dx dy$$

On définit alors la P.S.D. de $z(x, y)$ par ^[109] :

$$P.S.D. = S_2(f_x, f_y) = \frac{1}{L_x L_y} |Z(f_x, f_y, L_x, L_y)|^2$$

Cette fonction peut être interprétée comme étant le carré de la hauteur de la surface par unité de fréquence spatiale, son unité étant une longueur à la puissance quatre. Le fait que la transformée de Fourier de $z(x, y)$ soit au carré signifie que la P.S.D. est symétrique en f_x et f_y . C'est pour cette raison que l'on trace la variation de cette fonction seulement pour les fréquences spatiales positives.

Différentes statistiques de la surface étudiée peuvent être trouvée en calculant les moments d'ordre pair ; ainsi, en estimant le moment d'ordre zéro, on obtient la rugosité R.M.S.. En effet :

$$\sigma = \left[\int \int_{f_{min}}^{f_{max}} S_2(f_x, f_y) df_x df_y \right]^{1/2} \quad (I.9)$$

Cette formule est l'expression rigoureuse de la rugosité. Elle est définie sur un certain domaine de fréquences spatiales qu'il faut impérativement préciser lorsque l'on donne une valeur chiffrée sous peine d'erreurs grossières d'interprétation.

Comme il existe une relation entre la rugosité et la P.S.D., on peut montrer ^[109] qu'il en existe aussi une entre la B.R.D.F. qui est la fonction mesurée expérimentalement et la P.S.D. qui est une considération purement mathématique. En appliquant la théorie des perturbations d'éloupée par Rayleigh et Rice (théorie de la diffraction), nous obtenons la relation suivante développée :

$$B.R.D.F. = \frac{16\pi}{\lambda^4} \cos \theta_i \cos \theta_s Q(\theta_i, \theta_s) S_2(f_x, f_y) \quad (I.10)$$

où $Q(\theta_i, \theta_s)$ est un facteur dépendant de la réflexion de l'échantillon et de la polarisation incidente (sans unité).

Cette formule est valable pour un réflecteur propre, poli. En général, on écrit cette expression sous la forme :

$$P.S.D. = S_2(f_x, f_y) = \frac{10^8 \lambda^4}{16\pi^2 \cos \theta_i \cos \theta_s Q} \times B.R.D.F. \quad (I.11)$$

L'unité de la P.S.D. est alors : $\text{\AA}^2 \mu m^2$ (avec λ en μm).

Ainsi, grâce aux formules (I.9) et (I.11), nous avons accès par une simple évaluation de la B.R.D.F. à la qualité de l'échantillon au sens de la diffusion, à savoir sa rugosité R.M.S. sur une gamme de fréquences spatiales donnée ainsi que le pourcentage du flux incident diffusé par les couches. C'est cette dernière quantité qui nous intéresse principalement car elle nous renseigne sur les pertes par diffusion de nos échantillons.

Néanmoins, à partir de la P.S.D., nous ne pouvons pas remonter au profil de la surface $z(x, y)$ car nous avons perdu l'information de phase puisque le calcul met en jeu une valeur absolue.

I.2.3. : Réalisation pratique, discussion

Dans ce paragraphe, nous allons décrire le système de mesure que nous avons utilisé pour estimer la diffusion de nos échantillons : il est de marque T.M.A. de type C.A.S.I. (Complete Angle Scan Instrument). Ce genre d'appareillage est très peu courant ^[127,128] ; ainsi les résultats présentés par la suite sont assez originaux.

Un schéma de principe est présenté sur la *figure I.12.a*. On peut décomposer ce système en plusieurs groupes : la source, la platine porte-substrat, le receveur (détecteur), l'électronique et l'informatique de contrôle.

La source, dont le détail est présenté sur la *figure I.12.b*, est constitué d'un laser : nous en disposons de trois ($0,633 \mu\text{m}$; $1,06 \mu\text{m}$; $10,6 \mu\text{m}$) comme pour les mesures d'absorbance. Le faisceau incident est modulé pour réduire à la fois le bruit optique et électronique ; on utilise ainsi une détection synchrone qui supprime tous les signaux exceptés ceux à la fréquence de modulation.

Le détecteur de référence est utilisé principalement pour que l'ordinateur puisse corriger d'éventuelles fluctuations de la puissance du laser. Un filtrage spatial est réalisé pour épurer le faisceau et ainsi supprimer la diffusion due au laser lui même. Un alignement du faisceau est réalisé grâce à des diaphragmes à iris et en jouant sur les miroirs plans de renvoi M_1 et M_2 .

Il est ensuite focalisé sur le détecteur qui se trouve à sa position initiale (position zéro, voir *figure I.12.a*). Cela peut être obtenu soit par une lentille, soit par un miroir concave large bande. La *figure I.12.b* montre que notre système utilise un miroir ; la raison invoquée est qu'un tel composant est généralement beaucoup moins diffusant qu'une lentille étant donné que le faisceau peut être diffusé par les deux surfaces et par la matière constituant la lentille. L'échantillon est positionné sur une platine goniométrique à laquelle est lié le détecteur qui se déplace circulairement autour du composant. Le porte-substrat possède cinq degrés de liberté (3 translations, 2 rotations) ce qui permet de réaliser des mesures dans de nombreuses configurations ; tout cela est piloté par des moteurs pas à pas. Comme le montre la *figure I.12.c*, toutes nos mesures sont faites en mode réflexion, c'est-à-dire que le détecteur se déplace dans le demi-espace incident. Pour cela, il est impératif d'avoir un léger angle d'incidence (minimum 5°) pour que la réflexion spéculaire sur les échantillons n'interfère pas avec le faisceau incident.

Ceci n'est pas gênant car, comme nous l'avons vu dans le premier paragraphe, les modifications des performances optiques (réflexion maximale) d'un miroir multidiélectrique dues à un angle d'incidence différent de zéro sont négligeables si ces valeurs d'angle sont faibles (ce qui est le cas).

D'autre part, au niveau du détecteur, le signal peut varier en intensité de 9 voir 12 ordres de magnitude ; cela implique l'utilisation d'un changement automatique du gain électronique de l'amplificateur, des filtres et des ouvertures devant le détecteur surtout autour de la réflexion spéculaire où le signal est très intense (on préserve ainsi le détecteur d'une éventuelle détérioration). Tout cela est géré automatiquement par le système informatique.

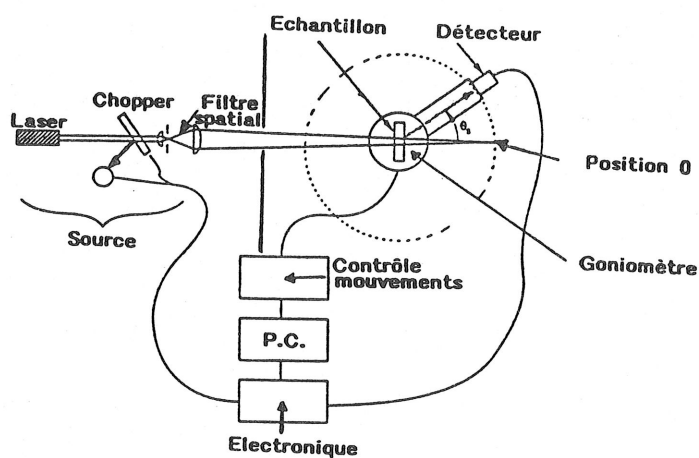


Figure I.12.a : Schéma de principe du diffusomètre.

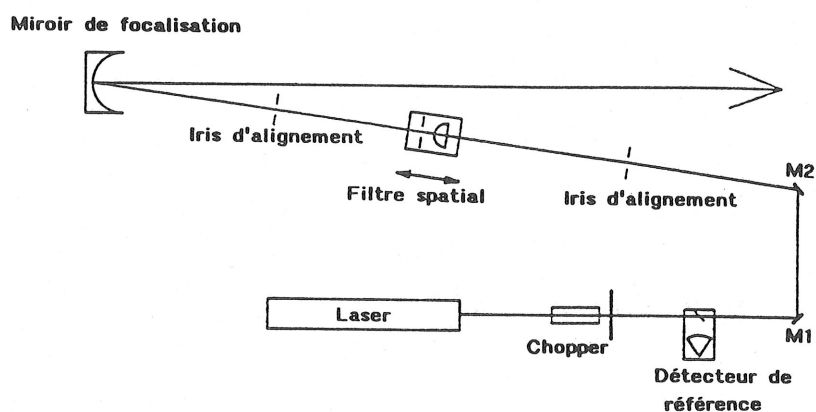


Figure I.12.b : Détail de la source.

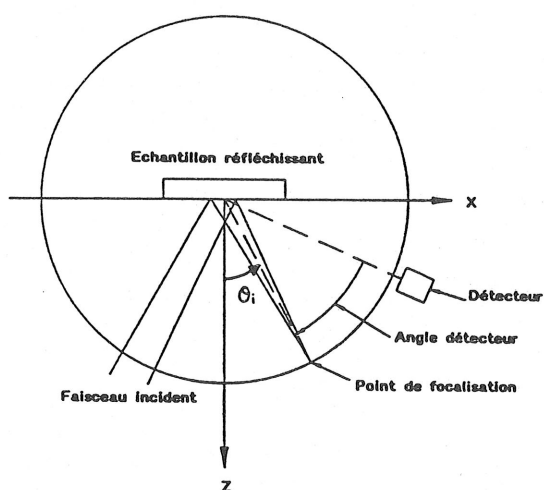


Figure I.12.c : Détail du montage du substrat sur la platine.

Après avoir décrit notre appareil de mesure de diffusion, nous présentons sur la *figure I.13* un résultat typique obtenu pour un échantillon réflecteur, poli et propre : la B.R.D.F. est exprimée en fonction de l'angle θ_S du détecteur (voir *figures I.12*).

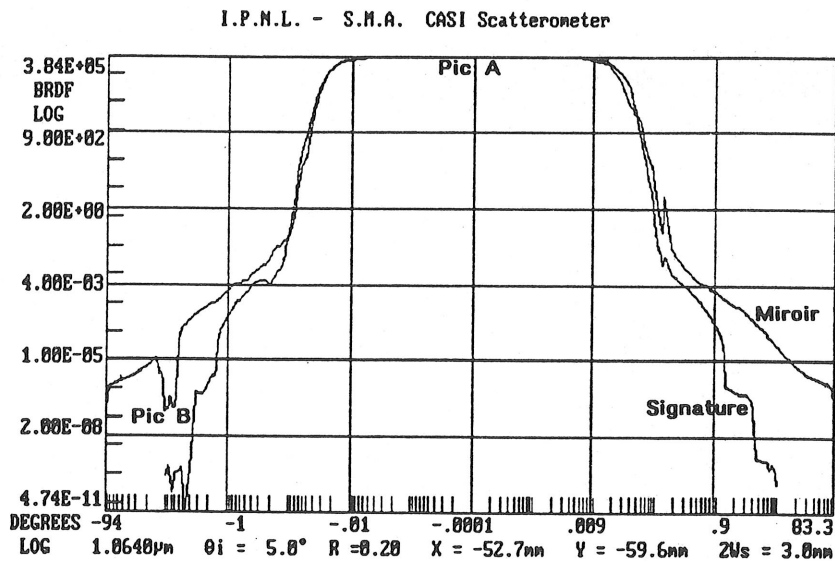


Figure I.13 : B.R.D.F. d'un échantillon réflecteur ($\lambda = 1,06 \mu\text{m}$, incidence 5° , courbe log-log).

Sur la courbe caractérisant notre échantillon (miroir), on note deux pics caractéristiques : le pic A très intense apparaît au moment où la réflexion spéculaire pénètre dans le détecteur d'où la forte intensité observée. Nous aurons accès à la diffusion de l'échantillon uniquement de part et d'autre de ce pic car, dans cette région, l'énergie diffusée est principalement due à l'instrument lui même (voir plus loin).

Le deuxième pic (pic B) quant à lui apparaît lorsque le détecteur, au cours de son déplacement, intercepte le faisceau incident ; il n'y a alors plus de diffusion d'où le très faible niveau.

Sur cette figure est représentée une courbe caractéristique de l'instrument lui même : on l'appelle la signature du diffusomètre. Elle mesure de façon globale la lumière diffusée par tous les éléments optiques et électroniques composant ce système. Elle est déterminée en retirant l'échantillon du porte-substrat et en balayant le faisceau incident autour de la position zéro définie sur la *figure I.12.a*.

Lorsque l'on se place près de la réflexion spéculaire ($\pm 2^\circ$ du centre), la signature est dominée par la diffusion du miroir sphérique de focalisation jusqu'à ce qu'il sorte du champ du détecteur (F.O.V. : Field Of View) ; au-delà de cet intervalle, la signature est alors dominée par le bruit électronique du système.

Intéressons-nous succinctement à ce dernier point. T. Schiff^[109] a déterminé la B.R.D.F. minimale mesurable qui est limitée par le bruit électronique.

Dans la plupart des cas, du fait des progrès des composants et des systèmes électroniques, il est possible de réduire ce bruit au seul bruit du détecteur. On peut ainsi l'exprimer comme une fonction du N.E.P. (Noise Equivalent Power) du détecteur seul. Cette quantité est définie par :

$$N.E.P. = \frac{I_B}{R}$$

où :

- I_B courant de bruit du détecteur
- R sensibilité

et son unité est le W/\sqrt{Hz} .

En multipliant cette quantité par la racine carrée de la bande passante de bruit BP_B , on obtient la puissance totale équivalente au bruit :

$$P_B = N.E.P. \times \sqrt{BP_B}$$

Ainsi, nous pouvons exprimer la B.R.D.F. équivalente au bruit (NEBRDF) en fonction du bruit du détecteur P_B par la formule :

$$NEBRDF = \frac{P_B/\Omega_d}{\Phi_i \cos \theta_d}$$

Par conséquent, pour diminuer cette quantité, on peut augmenter soit le flux incident Φ_i , soit l'angle solide du détecteur Ω_d . Pour fixer les idées, avec un laser He-Ne de seulement 5 mW et un détecteur au silicium, on peut atteindre des valeurs pour NEBRDF de l'ordre de 10^{-7} sr^{-1} , ce qui n'altérera en aucun cas les mesures de diffusion de nos composants. Cela se produit d'autant moins que la BRDF de l'échantillon est normalisée par la signature de l'instrument ; la diffusion mesurée est donc uniquement due à nos couches.

En outre, pour que P_B soit la plus faible possible, il faut impérativement que le diffusomètre soit situé dans une salle noire et cela bien que le faisceau incident soit modulé et que l'on utilise une détection synchrone.

Une autre source de bruit qui limite la B.R.D.F. minimale mesurable est liée à la diffusion des particules présentes dans l'air ambiant et qui se trouvent sur le parcours du faisceau laser. Pour les éliminer au maximum, il faut que l'air soit filtré efficacement au niveau du porte-échantillons : pour cela, nous avons positionné au-dessus de la platine goniométrique un système de filtrage qui produit un flux parfaitement laminaire et exempt de particules ; on estime que, localement, grâce à ce système nous avons une salle blanche de classe comprise entre 1 et 10 ce qui est remarquable.

La figure I.14 illustre très bien la nécessité d'un tel filtrage.

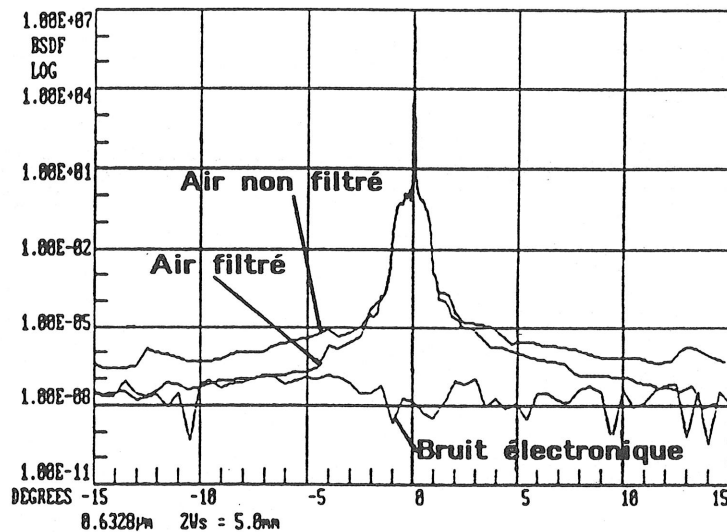


Figure I.14 : Comparaison des signatures avec ou sans filtrage de l'air ambiant avec le bruit de fond électronique ^[109].

Le bruit électronique représenté est simplement obtenu en obturant l'ouverture du détecteur. La présence d'un filtrage de l'air permet, surtout pour les grands angles, de baisser d'une décade la valeur de la signature de l'instrument jusqu'à même être confondue avec le bruit de fond électronique.

La diffusion due à de petites particules est proportionnelle, comme nous l'avons vu, à la puissance quatre de l'inverse de la longueur d'onde (diffusion Rayleigh) mais aussi à la puissance six du diamètre de la poussière. Par conséquent, en faisant nos mesures dans une mini salle blanche (grosses particules éliminées) et en utilisant un laser source émettant plutôt dans le proche I.R. ($1,06 \mu m$), on limite énormément tout risque de diffusion parasite.

Dans la première partie, nous avons vu que l'absorbance dépendait fortement de la longueur d'onde (elle diminue quand λ croît) pour nos couches diélectriques (oxynitrures) ; nous avons voulu voir s'il en était de même pour la diffusion.

Nous avons pour cela comparé deux types de miroirs : métalliques et multidiélectriques. Les résultats sont présentés sur la figure I.15 où nous nous sommes intéressés à la variation de la P.S.D. en fonction de la longueur d'onde.

Nous constatons des variations totalement inverses entre ces deux types de miroirs ; en ce qui nous concerne, l'augmentation de la longueur d'onde favorise une baisse de la densité spectrale de puissance.

Pour le miroir métallique, l'observation de ces courbes nous amène à penser qu'il apparaît une diffusion supplémentaire aux grandes longueurs d'onde qui n'est pas liée à la topographie de la surface (rugosité, microparticules en surface). En effet, la diffusion due à ce facteur est proportionnelle à $\frac{1}{\lambda^4}$, une augmentation de la longueur d'onde devrait donc logiquement la faire décroître. Ce phénomène est visible pour notre miroir multidiélectrique ce qui montre que les performances en diffusion de nos composants sont uniquement limitées par la topographie de la surface et prouve une nouvelle fois que les couches que nous avons synthétisées par

pulvérisation (plasma ou ionique) ne possèdent pas de défauts dans la masse, contrairement aux miroirs métalliques.

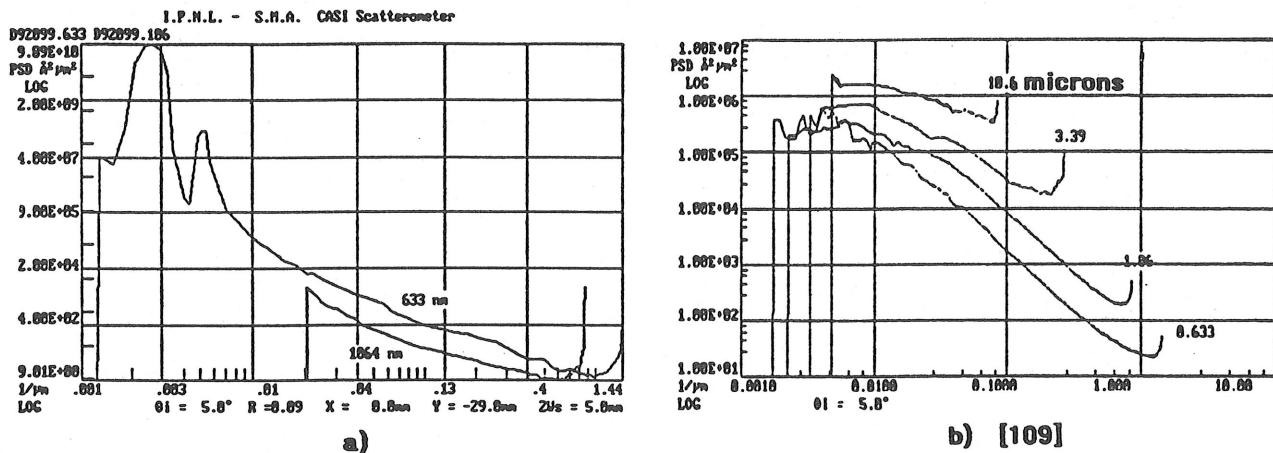


Figure I.15 : PSD : a) d'un miroir multidiélectrique centré à 1064 nm et b) d'un miroir métallique en fonction de la longueur d'onde.

Ainsi, il faudra choisir avec beaucoup de soin des substrats de bonne qualité optique : d'une part, un bon polissage sera nécessaire et, d'autre part, le matériau devra être parfaitement homogène (pas de variations des constantes diélectriques car ce problème peut engendrer de la diffusion). Enfin, ce substrat étant choisi, il faudra qu'il subisse un nettoyage minutieux dont dépendra principalement la faible diffusion finale du composant.

En effet, si des microparticules restent sur le substrat altérant ainsi la topographie de sa surface, nous retrouverons alors inévitablement après le dépôt ce défaut en surface car les couches minces (quelques centaines d'angströms) reproduisent fidèlement toutes les irrégularités de la surface sur laquelle on les dépose. Nous aborderons plus en détail ce problème dans le paragraphe suivant.

II - Réalisations des empilements multidiélectriques

II.1 - Introduction

Dans ce chapitre, après avoir étudié la diffusion des monocouches d'oxynitrures de différentes compositions, nous avons évalué les performances optiques des empilements multidiélectriques réalisés à partir des oxynitrures en confrontant les résultats de diffusion et d'absorbance à ceux fixés par nos critères de qualité que, d'ailleurs, nous définirons. Nous serons ainsi à même de dire si d'une part les matériaux et d'autre part la technique de dépôt sont compatibles avec ces critères. Nous pourrions de ce fait les comparer avec d'autres, à savoir respectivement les oxydes classiques ($\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$) et la pulvérisation ionique. Enfin, nous exposerons les moyens qui, selon nous, sont susceptibles de réduire l'absorbance et la diffusion de nos composants, si besoin est.

II.2 - Résultats de diffusion sur les monocouches d'oxynitrures

Les monocouches d'oxynitrures ont été déposées sur des substrats de silice de un pouce de diamètre, polis "optique", par pulvérisation R.F. magnétron. Nous avons étudié différentes compositions couvrant toute la gamme. L'incidence du laser Yag ($1,06 \mu\text{m}$) du diffusomètre est de 30° et les mesures ont été faites au centre de l'échantillon.

La figure II.1 présente la BRDF d'un oxyde et d'un nitrure avec pour chacun la diffusion "totale" correspondante (CTIS de 2° à 60°).

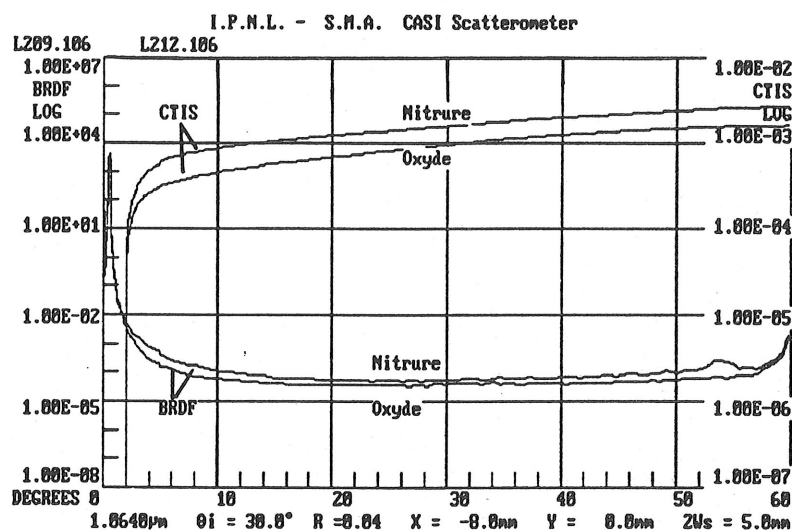


Figure II.1 : Evolution de la BRDF et de la TIS (2° à 60°) selon la nature de l'oxynitrure.

On constate une diffusion légèrement supérieure pour le nitrure que pour l'oxyde ; comme pour l'absorbance, le niveau de diffusion d'un oxynitrure de milieu de gamme est bien entendu intermédiaire.

L'écart est relativement minime ($TIS = 1,5 \cdot 10^{-3}$ pour l'oxyde ; $TIS = 2,5 \cdot 10^{-3}$ pour le nitrure) ; ainsi, nous ne pensons pas qu'il y ait dans ce cas une origine physique à ce phénomène, le plasma étant constitué uniquement d'azote ou d'oxygène. Par contre, nous nous sommes aperçus qu'un oxynitrure synthétisé à partir d'un plasma contenant de l'argon comme agent de pulvérisation diffusait beaucoup plus que la même couche réalisée sans argon : il y a à peu près une décade d'écart (BRDF autour de 10^{-3} sr^{-1}). Ceci confirme bien ce que nous disions dans la première partie, à savoir que les ions argon bombardent de façon intensive les substrats et les couches en formation car ils sont constamment immergés dans le plasma, et peuvent ainsi s'implanter dans les couches.

A la surface du composant, le bombardement des Ar^+ crée des microdislocations qui modifient de ce fait la topographie de la surface et donc la rugosité RMS σ : on peut de façon imagée comparer cela à un sablage. Il faut donc, suivant les applications envisagées pour ces empilements, être vigilant sur la composition du plasma.

C'est une raison supplémentaire pour justifier la suppression de l'argon dans le plasma (voir première partie).

Si l'on revient à la *figure II.1*, on peut raisonnablement penser que l'augmentation de la diffusion avec le pourcentage atomique d'azote est liée à la plus forte absorbance des nitrures par rapport à l'oxyde. En effet, lorsque le laser frappe l'échantillon, un échauffement local se produit provoquant un gradient d'indice. Or, il a été prouvé ^[109] qu'une modification des constantes diélectriques était une source non négligeable de diffusion ; ceci sera d'autant plus important que l'absorbance de la couche sera grande.

Un autre phénomène a été mis en évidence grâce au diffusomètre : nous avons mesuré la B.R.D.F. d'un substrat avant et après dépôt d'une couche d'oxynitride très mince (≤ 1000 Å) (*figure II.2*).

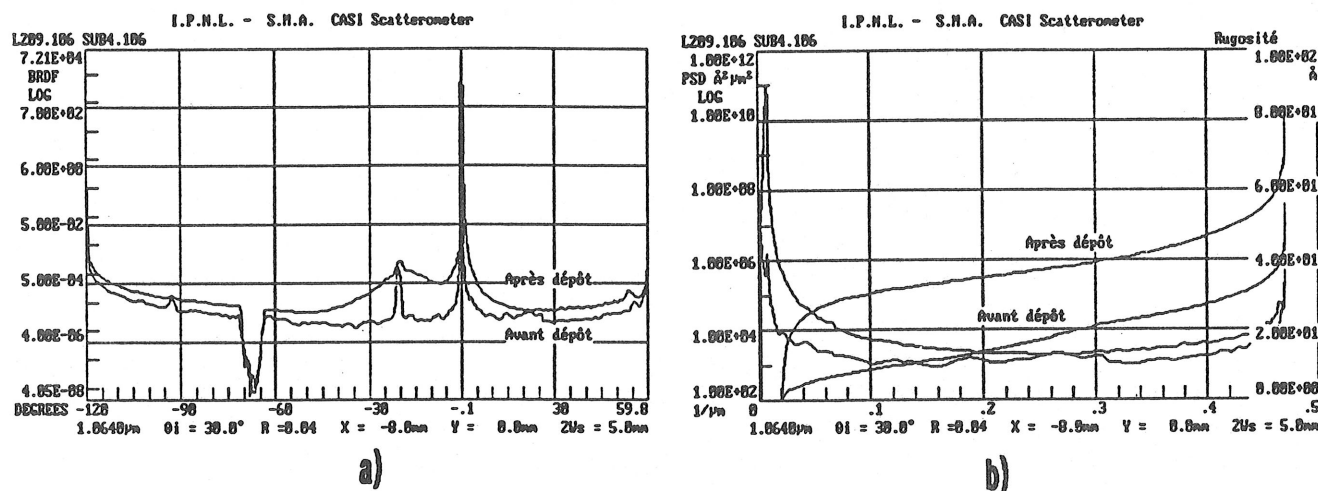


Figure II.2 : B.R.D.F. d'un substrat de silice avant et après dépôt [a)] et rugosités correspondantes [b)].

On constate la nette détérioration de la diffusion après que le dépôt ait été réalisé : la B.R.D.F. passe de 10^{-5} à $3.10^{-4} \text{ sr}^{-1}$. Ceci est essentiellement dû à la technique de dépôt utilisée, les matériaux déposés étant parfaitement homogènes. La pulvérisation cathodique soumet le substrat et la couche en formation à un traitement sévère qui détériore leurs performances en diffusion ; elle altère principalement la topographie de la surface de l'échantillon. En effet, comme le montre la *figure II.2.b.*, la rugosité R.M.S. est doublée (sur la gamme de fréquences spatiales de la figure) après avoir subi le dépôt sous vide : on passe de 25 à 50 Å R.M.S.

Nous pouvons dès à présent dire que la pulvérisation R.F. magnétron n'est intrinsèquement pas une méthode permettant de synthétiser des composants peu diffusants car les substrats sont constamment soumis à un bombardement ionique énergétique du fait de faible distance cible-substrat (quelques centimètres).

Enfin, nous avons mis en évidence l'invariance de la diffusion de nos couches avec différents angles d'incidence du faisceau laser (*figure II.3*). Les deux B.R.D.F. sont identiques.

Pour interpréter cela, plaçons nous du point de vue de la polarisation. Il est connu que la lumière diffusée par une surface change en général de polarisation selon différents paramètres comme par exemple la direction du faisceau incident. Le résultat obtenu veut dire que, comme le faisceau laser n'est pas polarisé à l'origine, les couches sont très uniformes et qu'elles ne privilégient pas une polarisation plutôt qu'une autre comme pourrait le faire un film ayant une

croissance colonnaire. Nous avons déjà précisé que les couches d'oxynitrures ne polarisaient pas particulièrement le faisceau du fait de leur mode de fabrication (porte-substrats tournant, pulvérisation) ; cette constatation est une confirmation.

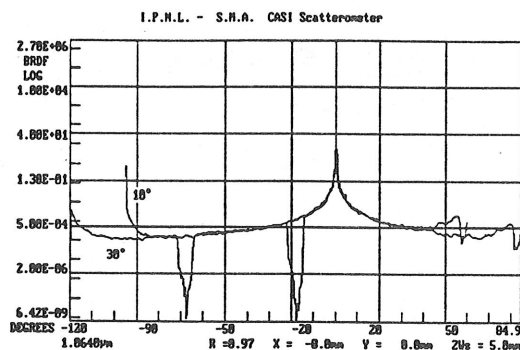


Figure II.3 : B.R.D.F. d'un oxynitrure à 10° et 30° d'incidence.

II.3 - Résultats expérimentaux sur les multicouches

II.3.1 - Spectres expérimentaux

• Nous présentons sur la *figure II.4* deux spectres en transmission typiques d'empilements que nous avons réalisés avec les oxynitrures centrés à $\lambda = 1064$ nm : un antireflet quatre couches (c) et un miroir (HB)¹⁰ HBB (a, b). La couche haut indice H (respectivement bas indice B) est constituée par un nitrure de silicium (respectivement un oxyde de silicium).

Sur les spectres présentés, la contribution de la face arrière du substrat a été supprimée par calcul pour n'évaluer que les performances optiques du traitement seul.

Pour l'antireflet, la transmission maximale obtenue est conforme aux prévisions théoriques. On note la bande de transmission élevée qui est relativement large (250 nm) ce qui est très intéressant ; la ressemblance est frappante entre ce spectre et celui de la *figure I.2* qui est issu de nos simulations.

Intéressons nous plus particulièrement au miroir multidiélectrique. Le spectre expérimental est très proche du spectre théorique présenté sur la *figure I.6*. On note un léger décalage des deux lobes périphériques et la présence de l'harmonique parasite à $\lambda/2$ ce qui signifie que certaines couches ne sont pas rigoureusement quart-d'onde. Or, le centrage est à un ou deux nanomètres près à 1064 nm. Il en résulte, d'après le paragraphe I, que les couches bas indice sont légèrement trop épaisses, contrairement aux couches haut indice qui sont trop minces, et cela de 1 ou 2 pourcents.

Ces erreurs sont néanmoins minimales et sans trop de conséquences sur les performances de ce miroir : le centrage est bon et la perte en réflexion occasionnée infime (4.10^{-4} %, valeur théorique). Ceci est dû à notre moyen de contrôle in-situ (O.M.S.) : en effet, nous suivons les variations de la réflectance d'un témoin de verre au cours du dépôt au fur et à mesure que s'empilent les couches. Or, nous avons vu (*figure I.4*) que ces variations étaient de plus en plus faibles quand le nombre de doublets (HB) déposés augmentait. Ainsi, la précision devient moins bonne à la fin du dépôt car nous avons un certain mal à déterminer le moment effectif où la couche est effectivement quart-d'onde. Pour éviter cela, il faudrait disposer d'un système

permettant le changement du verre témoin au cours du dépôt. Enfin, le fait que cela se passe sur les derniers doublets amplifie le phénomène comme nous l'avons vu au paragraphe I.

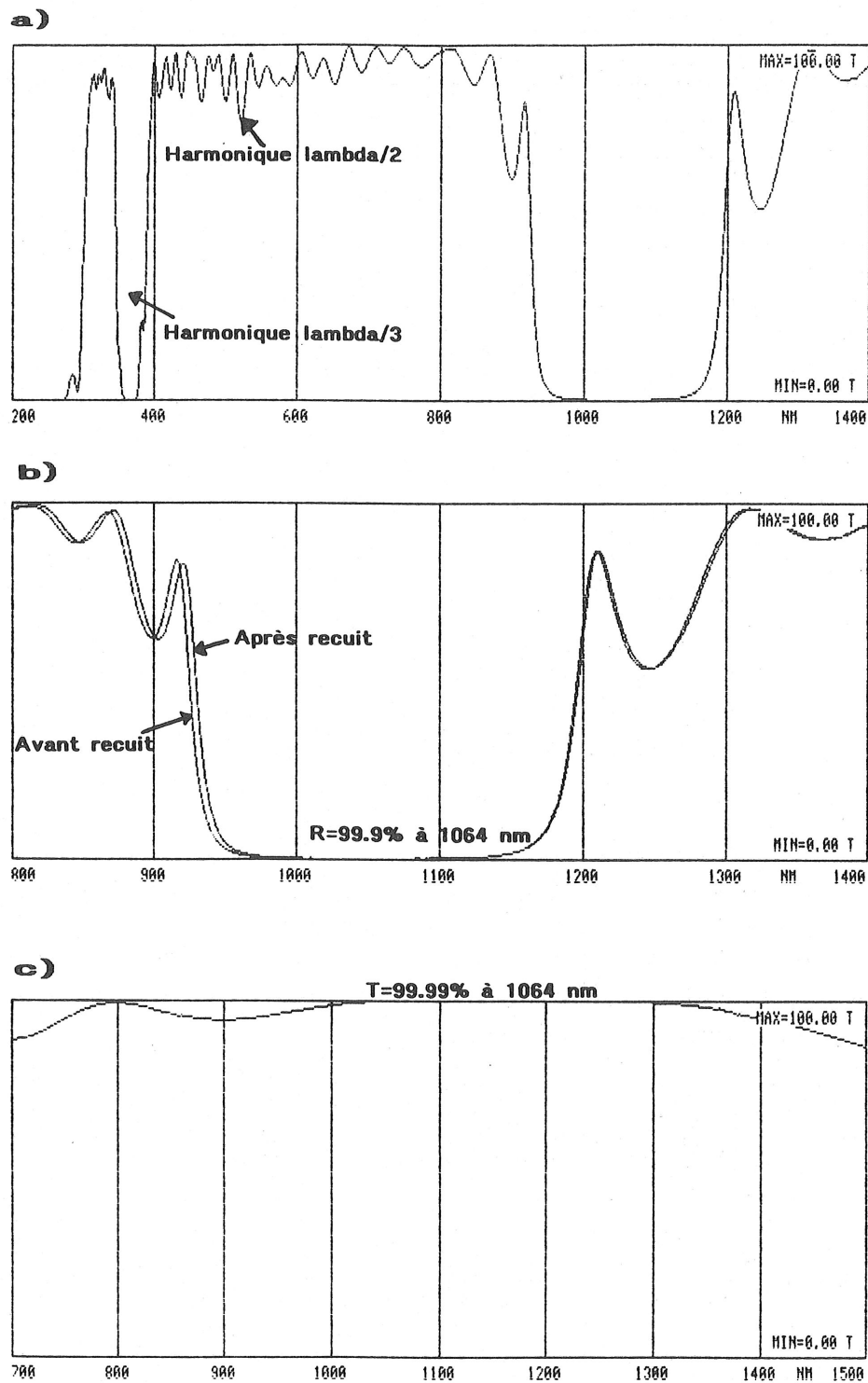


Figure II.4 a) : spectre en transmission d'un miroir multidiélectrique,
 b) : évolution du spectre a) avec un recuit thermique
 c) : spectre en transmission d'un antireflet 4 couches.

Dans la première partie, nous avons étudié l'effet des recuits thermiques sur les monocouches d'oxynitrures : la *figure II.4.b* montre l'influence de ces derniers sur le spectre d'un miroir multidiélectrique : il apparaît un décalage vers le rouge de quelques nanomètres (5 nm soit 0,4%).

Il faut tenir compte de ce phénomène lors du dépôt si l'on désire un centrage au nanomètre près car le recuit thermique est indispensable pour stabiliser et bonnifier les empilements multidiélectriques ; il est à notre connaissance impossible d'obtenir des composants faibles pertes, quelle que soit la technique employée, sans leur faire subir à un moment ou à un autre un recuit. Ces phénomènes sont assez mystérieux : quelques hypothèses, citées dans la première partie, permettent néanmoins d'expliquer ces comportements.

Nous avons en outre abordé le problème de l'homogénéité en épaisseur de nos couches ; nous avons alors constaté que, sur un diamètre de un pouce, l'épaisseur était constante à 0,3% près mais que dès que la taille des substrats augmentait, le résultat était beaucoup moins favorable. En effet, dans notre bâti et avec notre porte-substrats tournant, il est difficile d'avoir une homogénéité inférieure à 2%. Ceci est confirmé par la *figure II.5*.

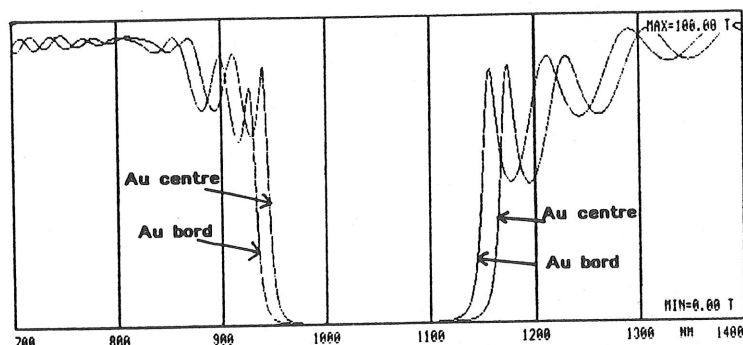


Figure II.5 : Variation du spectre d'un miroir déposé sur un substrat de BK7 entre le centre et le bord de l'échantillon.

On note un décalage spectral vers les basses longueurs d'onde de 18 nm entre le spectre au centre qui est parfaitement centré et celui au bord. Ceci correspond à une erreur de centrage de 1,7% ce qui peut être très gênant dans un interféromètre utilisant un faisceau de grand diamètre car le front d'onde incident va être altéré après réflexion sur ce miroir. Pour éviter ce phénomène, il est indispensable d'utiliser un mouvement planétaire comme nous le verrons plus tard.

• En ce qui concerne l'estimation des pertes (absorbance, diffusion) de ces composants (nous ne nous intéresserons ici qu'au cas des miroirs centrés à 1064 nm), il faut avant tout définir notre critère de qualité concernant les pertes en diffusion et en absorption. Le cahier des charges que nous utilisons est très strict ; il est en vigueur à l'heure actuelle pour que des interféromètres optiques (Michelson) de haute sensibilité soient réalisés. Nous essayons donc d'atteindre :

- une absorbance inférieure à 1 ppm à 1064 nm.
- une diffusion inférieure à 50 ppm à 1064 nm.

II.3.2 - Mesures d'absorbance

Pour ce qui est des mesures d'absorbance, nous les avons réalisées à deux longueurs d'onde (633 nm, 1064 nm) pour avoir deux valeurs permettant de vérifier nos simulations informatiques d'absorbance. Contrairement aux mesures faites sur les monocouches, nous avons mis en œuvre une acquisition de ces pertes pendant une durée fixée à une heure. Ceci est nécessaire car on s'aperçoit que la valeur mesurée décroît exponentiellement pendant les premières minutes et se stabilise ensuite.

Cette méthode nous permet ensuite d'obtenir une valeur moyennée dans le temps qui est plus précise car on s'affranchit ainsi de certains parasites électroniques qui perturbent parfois les mesures.

Formule	Nature de l'empilement	Absorbance à 633 nm en ppm	Absorbance à 1064 nm en ppm
(HB) ⁵ HBB	oxynitrures	1300	25
(HB) ¹⁰ HBB	oxynitrures	2030	27
(HB) ¹⁵ HBB	oxynitrures	4000	28
(HB) ¹⁰ HBB	Ta_2O_5/SiO_2	82	3,5
(HB) ¹⁰ H	Ta_2O_5/SiO_2	67	3

Nota : mesures réalisées après recuit ; empilements centrés à 1064 nm.

Le tableau ci-dessus résume différents points très intéressants que nous allons développer.

* Premièrement, on constate dans tous les cas de figure que l'absorbance à 633 nm est toujours largement supérieure à celle mesurée à 1064 nm. Nous avons mis en exergue dans la première partie l'amélioration des propriétés optiques des couches quand on se plaçait dans l'infrarouge (baisse du coefficient d'extinction) mais ceci n'est pas suffisant pour expliquer de tels écarts.

Il faut une nouvelle fois chercher la raison de ce phénomène au niveau des interférences optiques mises en jeu dans l'empilement. L'absorbance en fonction de la longueur d'onde n'est pas du tout constante mais, comme la réflexion et la transmission, elle est modulée par les interférences comme le montre la *figure II.6*.

Il y a de ce fait une bande de longueur d'onde où l'absorbance est faible située de part et d'autre de la longueur d'onde de centrage λ_0 . Ceci explique les écarts importants observés (facteur 20 à 60 selon les cas). On peut de plus, grâce à cette courbe, se rendre compte de l'importance d'un centrage précis du miroir : outre la baisse de la réflexion qui s'ensuit, l'absorbance augmente assez rapidement autour de λ_0 ce qui peut être très gênant.

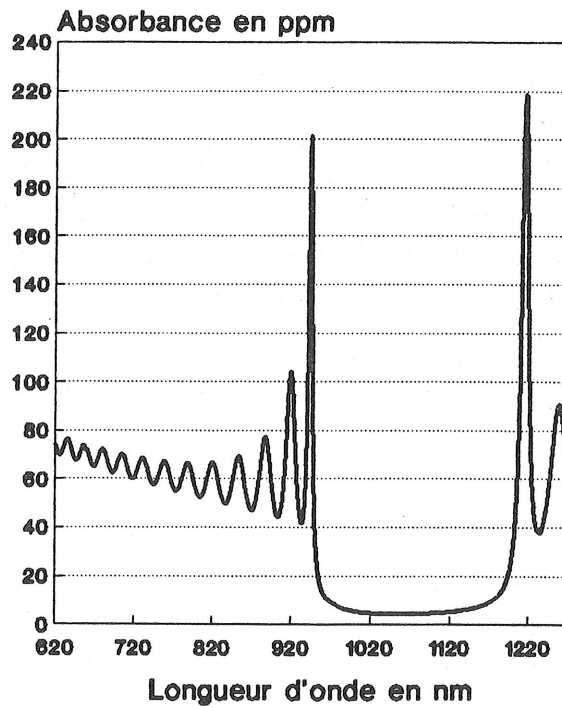


Figure II.6 : Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde (empilement $(HB)^{17}H$, $k_H = 10^{-6}$, $k_B = 10^{-7}$, centrage 1064 nm, courbe simulée).

L'autre intérêt de cette figure se situe au niveau des simulations informatiques. Dans la première partie, nous avons déterminé les coefficients d'extinction k des oxynitrures en fonction de la longueur d'onde. En tenant compte de ces dispersions, nous avons pu retrouver les valeurs d'absorbance du tableau ci-dessus (pour un miroir $(HB)^{10}HBB$).

λ en nm	k nitrure	k oxyde	Absorbance mesurée	Absorbance calculée
633	$8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	2030	2100
1064	$7,4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$	27	28

On note la parfaite correspondance des valeurs expérimentales et simulées. L'écart apparaissant à 633 nm est uniquement dû au fait que le miroir réalisé possédait un léger décentrage (1 ou 2 nm) si bien que nous nous trouvons, avec la courbe simulée, à un maximum d'absorbance au lieu d'un minimum du fait du système d'interférences.

Ce résultat prouve que, par une simple mesure d'absorbance sur les monocouches haut et bas indice (nous permettant ainsi de déterminer les coefficients d'extinction respectifs à une certaine longueur d'onde grâce aux abaques présentées dans la première partie), nous pouvons

de façon très fiable, sans même réaliser l'empilement expérimentalement, savoir si l'absorbance du multicouche remplit ou non les conditions spécifiées par le cahier des charges. Cela veut dire que la première chose à faire est d'optimiser les performances optiques des monocouches avant de réaliser le miroir ce qui constitue un important gain de temps et permet de converger vers la bonne solution.

* Deuxièmement, on constate que, dans les mêmes conditions, les empilements ayant un moins grand nombre de doublets ont une absorbance inférieure à la longueur d'onde de centrage ce qui est somme toute logique. Nous avons confirmé cela théoriquement (*figure II.7*).

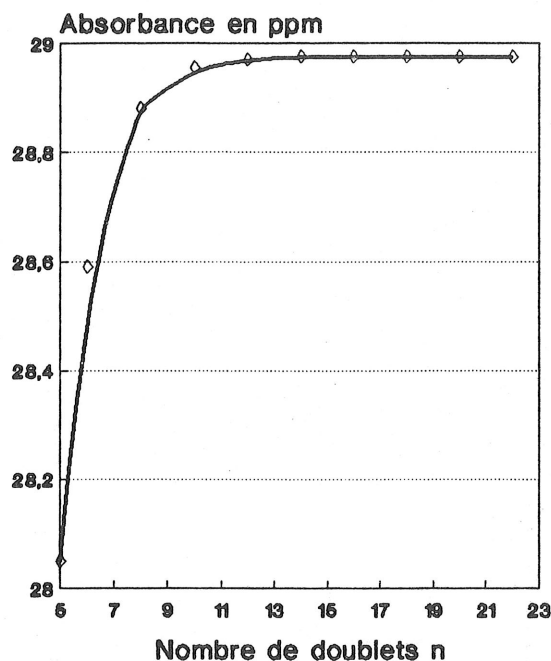


Figure II.7 : Variation de l'absorbance à 1064 nm avec le nombre de doublets (empilement $(HB)^n$ H, $k_H = k_B = 5.10^{-6}$).

Comme la réflexion, l'absorbance est plus basse quand le nombre de doublets est faible, ce qui est lié à la variation de l'intensité du champ électrique dans l'empilement (*figure I.7*). La baisse est néanmoins faible (< 1 ppm). Comme nous souhaitons une réflexion maximale, le but n'est pas de réduire le nombre de doublets mais plutôt de l'accroître. Ce n'est donc pas dans cette voie qu'il faut s'engager pour diminuer l'absorbance des multicouches réalisés à partir des oxynitrides.

* D'autre part, ce que l'on pouvait craindre apparaît dans le tableau précédent, c'est-à-dire les fortes valeurs d'absorbance des empilements nitrure/oxyde. Nous sommes bien loin des valeurs escomptées (< 1 ppm) : le fort coefficient d'extinction des couches de nitrure est une donnée intrinsèque qu'il est impossible d'améliorer. Tout ceci est lié à la présence d'azote dans les couches. Expérimentalement, pour les empilements quart-d'onde, nous ne sommes pas arrivés à réduire ces valeurs.

Le seul moyen consisterait à changer de matériaux et à remplacer les couches haut indice de nitrure par du pentoxyde de tantale, qui avec TiO_2 est couramment employé dans ce type d'empilement. L'amélioration est flagrante (3 ppm). Avec ces matériaux, nous nous plaçons en

autre dans un cas plus favorable tout simplement du fait de l'écart d'indice existant entre le nitrure de silicium ($n = 1,96$ à 1064 nm) et le pentoxyde de tantale ($n = 2,07$ à 1064 nm).

En effet, H.A. Macleod a montré ^[107] que, pour un empilement du type $(HB)^n H$ (avec $n > 10$), l'absorbance à une longueur d'onde λ_o est régie par la formule :

$$A = 2\pi n_o \frac{(k_H + k_B)}{(n_H^2 - n_B^2)}$$

où :

- n_o indice du milieu incident, ici l'air ($n_o = 1$)
- n_H, k_H (respectivement n_B, k_B) indice et extinction de la couche quart-d'onde à λ_o haut indice (respectivement bas indice).

L'absorbance est donc inversement proportionnelle à l'écart d'indice existant entre H et B . Ainsi, en utilisant Ta_2O_5 à la place du nitrure de silicium, nous améliorons intrinsèquement l'absorbance de presque 20 % pour des coefficients d'extinction identiques. Nous pouvons donc dès à présent dire que l'utilisation des oxynitrures de silicium est incompatible avec la réalisation de miroirs multidiélectriques haute efficacité dans les conditions fixées par notre cahier des charges. Il faut toutefois nuancer ces propos en précisant que ce dernier est le plus draconien jamais utilisé.

Les miroirs réalisés à partir du couple Ta_2O_5/SiO_2 sont relativement proches, en ce qui concerne l'absorbance, des niveaux que nous nous sommes fixés, ce qui va nous permettre de proposer des solutions pour les réduire encore.

Néanmoins, dans certaines applications pour lesquelles la notion de "faibles pertes" est moins draconienne, les oxynitrures sont des matériaux tout à fait adaptés ; ils sont d'ailleurs très souvent employés pour réaliser des "rugates", miroir à bande très étroite et abrupte ^[113-116]. On utilise ici une des propriétés principales des oxynitrures à savoir la continuité et la linéarité de l'indice entre l'oxyde et le nitrure. Ainsi, en empilant des centaines de couches très minces (quelques centaines d'angströms) toutes d'indice différent, on obtient un profil d'indice sinusoïdal continu dans l'épaisseur de l'empilement. Bien que nous contrôlions parfaitement la composition des oxynitrures, nous ne pouvons pas réaliser la synthèse de tels composants car il aurait fallu un autre moyen de contrôle in-situ efficace pour surveiller le dépôt de couches si minces.

* Enfin, nous avons constaté que l'influence de la couche terminale demi-onde BB sur les pertes de l'empilement n'était pas négligeable : en effet, on note expérimentalement une augmentation de l'absorbance en sa présence.

Ceci est confirmé par la *figure II.8* où nous voyons que pour un empilement et des coefficients d'extinction donnés, l'absorbance est bien supérieure lorsque le multicouche se termine par la couche BB ce qui est normal car l'intensité du champ électrique est maximale dans cette couche. Néanmoins, comme nous l'avons déjà précisé, son rôle de protection est important ; il nous est ainsi difficile de la supprimer pour faire décroître l'absorbance de l'empilement.

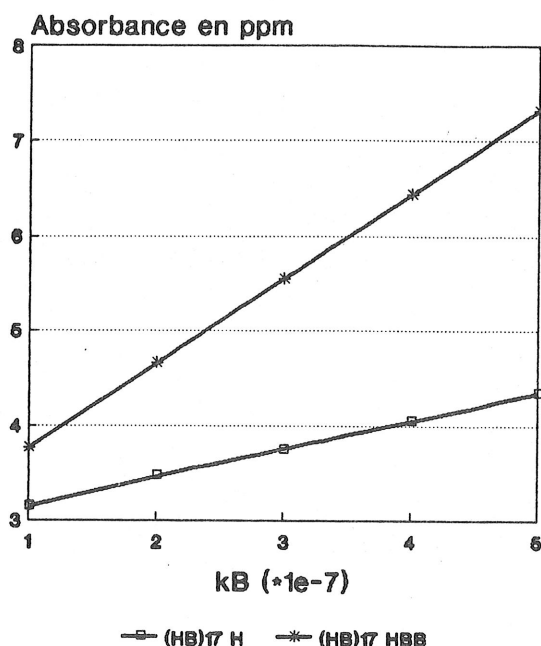


Figure II.8 : Influence de la couche terminale BB sur l'absorbance d'un empilement ($k_H = 10^{-6}$, k_B variable).

D'autre part, nous avons mis en évidence l'importance de la qualité optique des couches bas indice (figure II.9). Comme nos empilements sont quart-d'onde, ces couches sont nécessairement plus épaisses géométriquement que les films haut indice. Or, nous avons vu dans la première partie l'augmentation de l'absorbance avec l'épaisseur géométrique, pour un coefficient d'extinction donné (figure III.36).

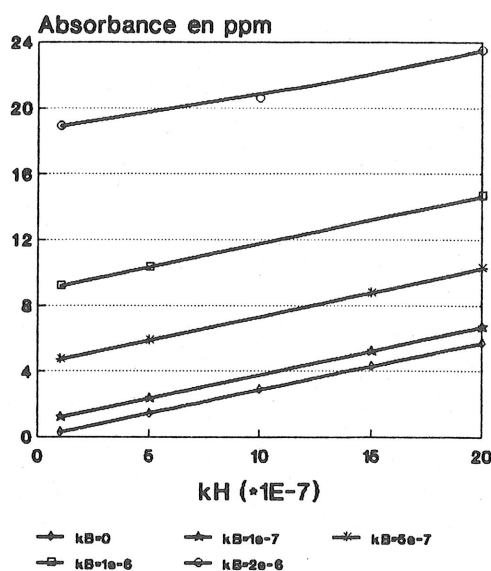


Figure II.9 : Variation de l'absorbance en fonction des coefficients d'extinction k_H et k_B (empilement (HB)¹⁰ HBB à 1064 nm).

Par conséquent, afin d'obtenir un empilement faiblement absorbant, il faut avant tout améliorer les propriétés optiques des couches B plutôt que celles des couches H si elles sont, bien entendu, du même ordre de grandeur (ceci est le cas pour les couches d'oxydes Ta_2O_5/SiO_2 mais pas pour celles d'oxynitrures). Comme le montre la figure II.9, une petite variation du coefficient

d'extinction k_B provoque une augmentation de l'absorbance quatre fois plus importante que la même variation du coefficient k_H .

Or, il s'est avéré que les couches d'oxydes haut indice (Ta_2O_5) sont légèrement plus absorbantes que les couches bas indice (SiO_2) ; ce phénomène est encore plus important pour les oxynitrures. Nous sommes donc théoriquement dans des cas favorables.

De plus, la présence d'absorption dans les couches H et B provoque un décentrage de l'empilement d'autant plus important que les coefficients d'extinction sont grands. Ceci est moins gênant à 1064 nm car, comme nous l'avons vu, les propriétés optiques des couches sont meilleures ($k \#$ quelques 10^{-7}). Mais, si des empilements centrés à une longueur d'onde du visible sont réalisés, il faudra en tenir compte pour ne pas avoir de décentrage trop important (figure II.10).

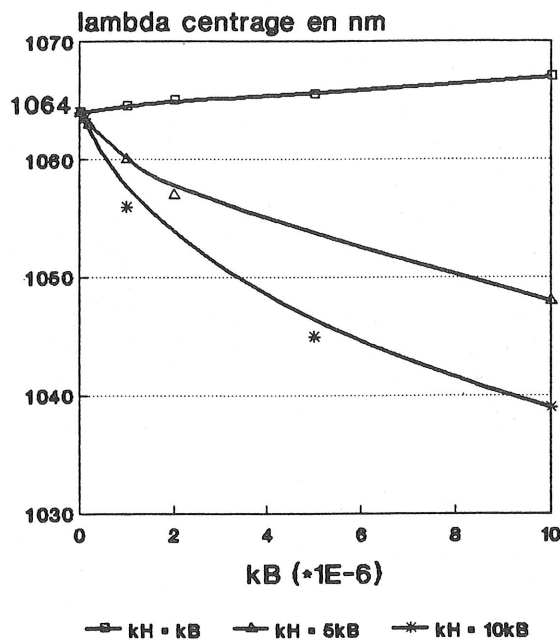


Figure II.10 Variation du centrage en fonction des coefficients d'extinction (empilement $(HB)^{10}$ HBB, centrage initial 1064 nm).

Néanmoins, on constate que, dans le domaine nous concernant ($k_B < 10^{-6}$), ce phénomène est relativement faible (quelques nanomètres). De plus, la présence d'absorbance va altérer la valeur maximale de la réflectance. En effet, les pertes par absorption affectent la réflexion R plus que la transmission T dans le cas des miroirs ; Giacomo a montré que $\Delta T/T$ et $\Delta R/R$ étaient du même ordre de grandeur. Mais comme $R \gg T$, il en résulte que $\Delta R \gg \Delta T$ ce qui explique ce phénomène.

Ainsi, contrairement à la diffusion, l'absorption a une grosse influence sur les performances optiques : outre l'échauffement apparaissant dans l'empilement, il se produit une baisse de la réflexion maximale ainsi qu'un léger décentrage de la bande réflectrice. C'est pour ces raisons que les tolérances sur les valeurs d'absorbance sont si draconiennes (1 ppm).

Dans le paragraphe suivant, nous proposerons des méthodes théoriques pour tenter de réduire cette quantité. Néanmoins, expérimentalement, la qualité des couches haut et bas indice étant optimisées, nous avons modifié le positionnement des substrats sur le porte-substrats : ils ont été légèrement reculés par rapport à la face avant de ce dernier, ceci dans le but d'éviter le

plus possible les pollutions des couches par la monture métallique : en effet, les ions du plasma ou les molécules éjectées de la cible peuvent arracher des atomes de métal et, le cas échéant, s'implanter dans la couche en formation.

Ainsi, en reculant les substrats de quelques millimètres, on peut penser minimiser ce phénomène et réduire l'absorbance. Notre hypothèse s'est avérée exacte si l'on examine le résultat obtenu : pour un empilement (HB)¹⁰ HBB réalisé avec les oxynitrures, l'absorbance est passée de 31 ppm à 25 ppm par cette simple manipulation (précision ± 1 ppm). Mais, comme nous l'avons précisé, cette valeur est une limite car nous serons toujours handicapés par la présence d'azote dans les couches haut indice. En modifiant la structure des empilements (paragraphe suivant), nous pourrions légèrement améliorer ces valeurs mais elles seront toujours bien supérieures à ce que nous souhaiterions empêchant ainsi l'utilisation des oxynitrures dans des applications nécessitant une très faible absorbance.

II.3.3 - Mesures de diffusion

La figure II.11 montre les BRDF et les intensités totales diffusées ($2^\circ \rightarrow 85^\circ$) pour deux miroirs : l'un synthétisé à partir des oxynitrures, l'autre à partir du couple Ta_2O_5/SiO_2 .

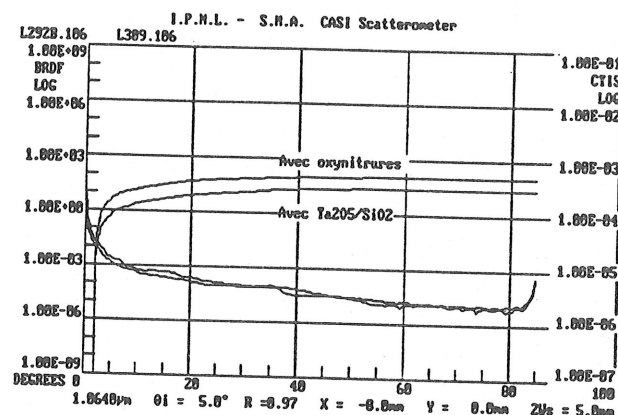


Figure II.11 : BRDF et TIS (de 2° à 85°) pour deux miroirs (HB)¹⁰ HBB réalisés d'une part à partir des oxynitrures et d'autre part à partir de Ta_2O_5/SiO_2 (incidence 5° , $\lambda = 1064$ nm).

Les niveaux de diffusion sont élevés (BRDF autour de 10^{-4}) et ils sont identiques quels que soient les matériaux employés.

Ceci confirme ce que nous disions auparavant à savoir que la diffusion est indépendante de la nature des couches minces ; ce ne sont pas les oxynitrures qui limitent les performances en diffusion (comme pour l'absorption) mais la technique de dépôt utilisée. Ceci est d'autant plus vrai que les deux miroirs ont été déposés sur le même type de substrat et que le nettoyage de ces derniers a été identique dans les deux cas.

La pulvérisation d'une cible par un plasma n'est donc pas une méthode adaptée pour synthétiser des composants faiblement diffusants et cela par principe : les substrats et les couches en formation sont constamment soumis à un bombardement intensif comme ils sont immergés dans le plasma ce qui a pour effet d'altérer principalement la rugosité du composant, le facteur de diffusion prédominant de nos couches puisque leur homogénéité est bonne et qu'elles ne présentent pas de structure colonnaire.

De plus, nous avons auparavant mis en évidence la présence d'impuretés en relative faible concentration (1%), principalement de l'argon qui est utilisé comme agent de pulvérisation de la cible ; ceci est dû à l'implantation dans les couches d'atomes d'argon du plasma sous l'effet des chocs. Or, R. Balluffi ^[117] a montré que la présence de telles impuretés est aussi préjudiciable pour le niveau de diffusion. Ces deux phénomènes liés à notre technique de dépôt ne peuvent pas être éliminés expérimentalement. Par contre, on connaît l'importance des interfaces entre chaque couche dans un empilement : elles sont le siège d'une grande partie des pertes (absorption, diffusion). Nous avons ainsi pu tester l'évolution de la diffusion d'un miroir réalisé à partir des oxynitrides selon la qualité de ces interfaces entre les couches haut et bas indice (*figure II.12*).

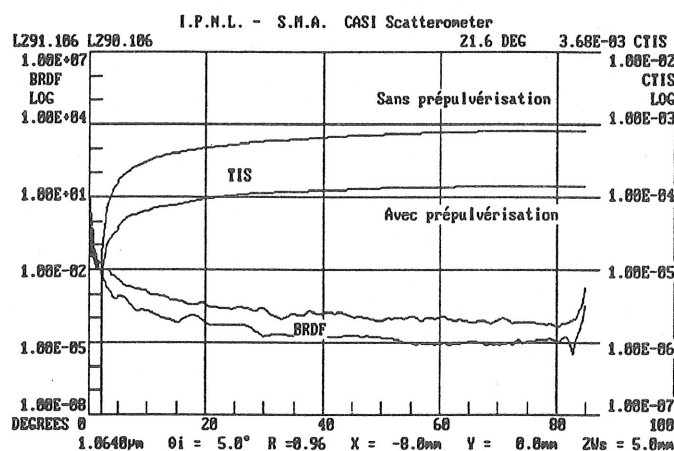


Figure II.12 : BRDF et TIS ($2^\circ \rightarrow 85^\circ$) de deux miroirs (HB)¹⁰ HBB : pour le premier, prépulvérisation de la cible entre chaque couche ; pour le deuxième, pas de prépulvérisation.

Dans la première partie, nous avons abordé le problème de la pollution de la cible de silicium par les gaz réactifs du plasma (oxygène, azote) qui modifiaient en surface la nature de la cible. Ainsi, si nous ne prépulvérisons pas la cible entre chaque couche, l'interface ne sera pas abrupte comme elle devrait l'être normalement (voir analyse SIMS) ; en fait, sur quelques dizaines d'angströms, nous aurons une couche d'oxynitride de composition variable. Ce phénomène ne modifie quasiment pas l'absorbance car on peut considérer que la structure quart-d'onde est conservée ; par contre, la diffusion est fortement détériorée (facteur 10 sur la BRDF (*figure II.12*)) du fait de la moins bonne qualité des interfaces. Par conséquent, il est impératif que la cible de silicium soit nettoyée entre chaque couche lors de la synthèse d'un empilement utilisant les oxynitrides, comme nous l'avons déjà mis en évidence ; cela évite la présence d'un léger gradient d'indice aux interfaces qui est préjudiciable aux qualités optiques du composant. Ceci confirme une nouvelle fois l'importance des interfaces dans un empilement optique de couches minces.

A ce niveau, le seul moyen de réduire la diffusion observée est de trouver une méthode apte à réaliser des couches peu diffusantes : la plus performante à notre connaissance est la pulvérisation par faisceaux d'ions (D.I.B.S. : Dual Ion Beam Sputtering). La *figure II.13* illustre l'avantage de cette technique par rapport à la pulvérisation R.F. magnétron.

Le gain réalisé est de l'ordre d'une décade ce qui est très important. Précisions aussi que l'absorbance est aussi améliorée par cette technique : on descend en-dessous de 2 ppm.

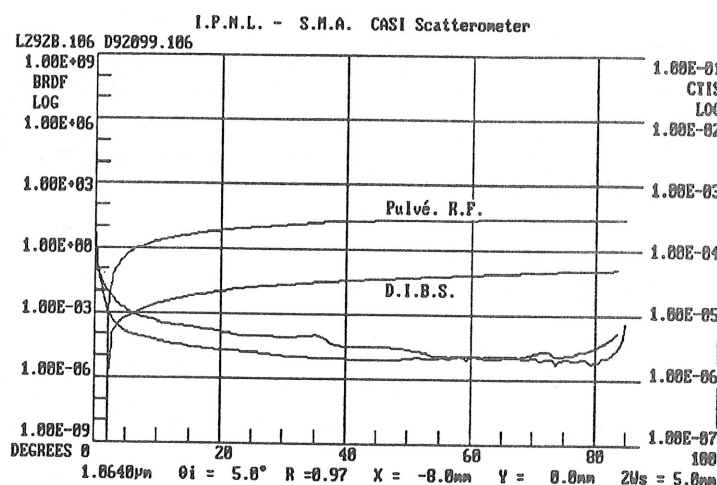


Figure II.13 : BRDF et TIS ($2^\circ \rightarrow 85^\circ$) de deux miroirs réalisés d'une part par pulvérisation R.F. magnétron et d'autre part par D.I.B.S.

Pour interpréter cela, il faut faire un rappel du principe de cette méthode de dépôt (figure I.2 de la première partie). Nous disposons de deux sources d'ions de type Kaufman dont le fonctionnement est très soigneusement décrit dans la thèse de P. Laprat^[99]. Les deux faisceaux ainsi produits n'ont pas la même finalité et donc pas la même forme comme on peut le voir sur la figure II.14 où sont présentés les deux profils de faisceau.

Le faisceau de pulvérisation a pour but de pulvériser la cible ; il est nécessairement très énergétique (1 keV). Contrairement aux plasmas R.F. magnétron, les ions incidents ont tous ici la même énergie ; il est donc plus facile de contrôler ce que l'on fait. Ce faisceau est convergent pour que la densité de courant au niveau de la cible (et, du même coup, la vitesse de dépôt effective) soit importante (de l'ordre de 6 mA/cm², figure II.14a). Une telle forme de faisceau, étant donné l'énergie des ions, est en outre nécessaire pour éviter de pulvériser autre chose que la matériau cible (montures métalliques des cibles, parois du bâti par exemple).

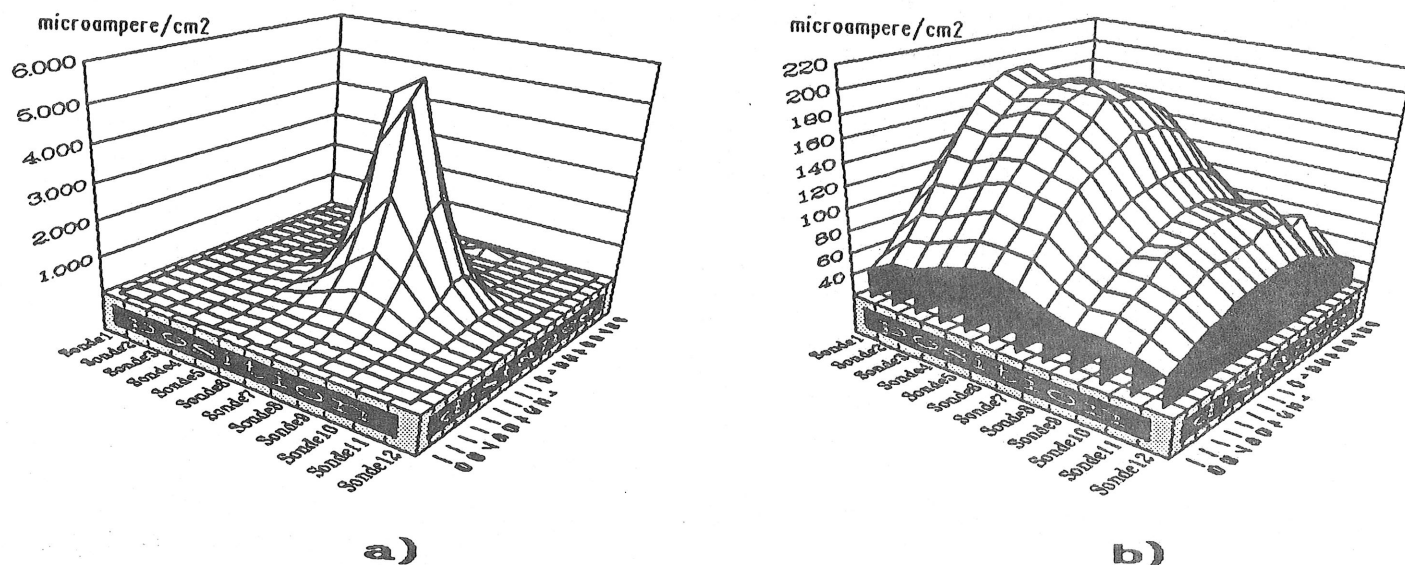


Figure II.14 : Profil du faisceau : a) de pulvérisation, b) d'assistance.

Le plasma d'argon produit par cette source est uniquement présent entre la grille de sortie de la source et la cible qui est orientée avec un angle de 45° par rapport au faisceau d'ions. Par conséquent, les substrats sont uniquement soumis à un flux de matière issu de la cible ; le plasma ne les bombarde pas ou très peu. Cela n'a néanmoins aucune commune mesure avec ce qui se passe en pulvérisation R.F. magnétron. Le fait de travailler à très faible pression lors du dépôt (quelques 10^{-4} Torr) limite aussi ce phénomène.

Ceci constitue donc un premier élément de réponse à la baisse de la diffusion des miroirs réalisés par D.I.B.S. .

La deuxième source d'ions d'assistance produit un faisceau très peu énergétique qui est dirigé vers les substrats : les ions ont une énergie de quelques centaines d'eV. Comme on peut le voir sur la *figure II.14b*, la forme de ce faisceau est totalement différente de celle du faisceau de pulvérisation qui est très pointu : il est cette fois-ci divergent pour que le profil soit le plus plat possible et peu intense (densité de courant de l'ordre de $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) car son but est tout autre. Bien qu'une légère repulvérisation se produise, on densifie les couches par ce moyen en éliminant tous les atomes faiblement liés et les microstructures de grande fréquence spatiale ^[118-119]. La qualité intrinsèque de chaque couche est donc améliorée (restructuration de la couche).

De plus, le fait d'avoir ce faisceau d'assistance en permanence nous permet vraisemblablement d'améliorer la qualité des interfaces entre les matériaux haut et bas indice qui ont une importance capitale : en effet, c'est à leur niveau que les pertes par absorption et par diffusion se produisent généralement, l'intensité du champ électrique étant maximale aux interfaces H-B d'un empilement quart-d'onde. Par conséquent, tous ces phénomènes font que les composants réalisés par D.I.B.S. ont des qualités optiques bien supérieures à ce que nous pouvons obtenir par pulvérisation R.F. magnétron. Néanmoins, il faut être très prudent car, même par cette technique, nous pouvons aussi obtenir selon les conditions de dépôt utilisées des couches très diffusantes. Cela dépend en fait de l'énergie des ions Ar^+ incidents pulvérisant la cible.

En effet, nous nous sommes rendus compte de ce phénomène lorsque nous avons voulu accroître la vitesse de dépôt des oxydes car les temps d'expérience devenaient très importants pour synthétiser un miroir quart-d'onde (autour de 20 heures). Or, nos sources fonctionnent avec des filaments de tungstène (cathode) dont la durée de vie est limitée. Pour éviter tout risque de rupture de ces filaments au cours de la manipulation, nous avons augmenté l'énergie du faisceau incident (1,5 keV) permettant ainsi de multiplier la vitesse de dépôt par deux.

Il s'est avéré alors que les composants obtenus avaient les mêmes caractéristiques du point de vue de l'absorption ; en revanche, la diffusion a été énormément altérée (*figure II.15*) : la BRDF passe de 10^{-5} à presque 10^{-4} sr^{-1} .

Dans le cas d'une forte vitesse, on retrouve les désavantages de la pulvérisation R.F. magnétron du fait de l'accroissement des énergies de toutes les particules mises en jeu (ions Ar^+ incidents, atomes ou molécules de la cible). D'une part, le bombardement du substrat est ainsi augmenté provoquant cet accroissement important de la diffusion. D'autre part, l'obtention de fortes vitesses passe par une augmentation du courant et de la tension de faisceau ; ainsi, avec la même pression partielle d'argon, le nombre d'ions Ar^+ créés est aussi plus important. Ceci va favoriser un accroissement de l'incorporation d'argon dans les couches et, du même coup, de la diffusion (voir paragraphe II.2).

On peut donc conclure que, par D.I.B.S., il vaut mieux déposer les couches à faible vitesse car la condensation des atomes ou molécules de la cible sur les substrats se fait plus

lentement et de façon moins aléatoire ; la source d'assistance a alors le temps de restructurer et d'arranger les adatoms. Cette structure plus stable et plus homogène favorise une diminution de la diffusion.

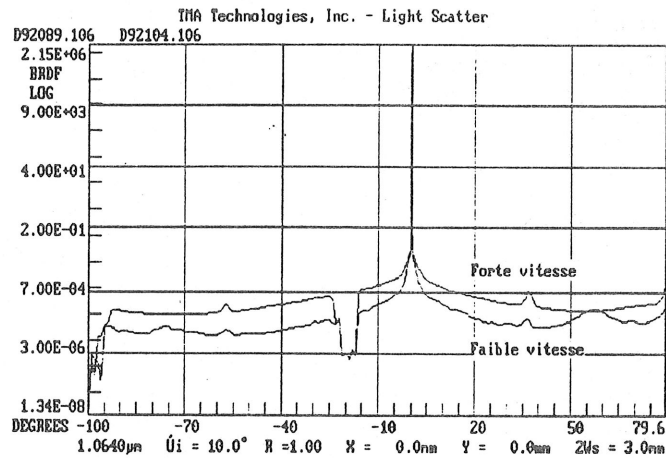


Figure II.15 : BRDF de deux miroirs multidiélectriques réalisés par D.I.B.S. d'une part à forte vitesse et d'autre part à faible vitesse.

II.3.4 - Remarque

Sur la figure II.5, entre le centre et le bord d'un échantillon de deux pouces, le spectre en transmission présentait des écarts relativement important de l'ordre de 2%. Cela est dû à la distribution radiale d'épaisseur inhérente à la géométrie du bâti. Comme nous l'avons précisé, nous sommes arrivés en intercalant des caches soigneusement dessinés entre le substrat et la cible à des homogénéités d'épaisseur très satisfaisantes sur un pouce mais, dès que la taille des substrats augmente, les écarts d'épaisseur deviennent grands. La solution de ce problème est d'employer un planétaire où les substrats tournent sur eux-mêmes.

Or, dans le bâti D.I.B.S., nous disposons d'un tel planétaire : il est plan et compatible avec des échantillons de deux pouces. Auparavant, ce porte-substrats était identique dans son principe à celui de notre bâti de pulvérisation R.F. ; les homogénéités d'épaisseur étaient à l'époque comparables entre les deux bâtis ce qui nous permet de manière efficace de voir l'avantage du mouvement planétaire.

La figure II.16 montre la cartographie en épaisseur d'un échantillon de deux pouces qui a été réalisé par D.I.B.S. avec le planétaire.

On constate la nette amélioration de l'homogénéité : les écarts sont inférieurs à 0,3% sur 5 cm de diamètre ce qui est remarquable (un facteur 10 est à peu près gagné).

Il faut en outre savoir que ceci peut être encore amélioré car, contrairement au bâti de pulvérisation R.F. magnétron, rien n'est figé dans le bâti D.I.B.S. : en jouant sur les angles entre le faisceau incident et la cible mais aussi entre la cible et le planétaire (ce qui revient à décaler plus ou moins le profil d'émission de la cible par rapport aux substrats), une optimisation de l'homogénéité d'épaisseur peut être réalisée pour obtenir une valeur inférieure à 0,1% sur deux pouces de diamètre. Des différences spectrales telles que celles présentées sur la figure II.5 sont ainsi quasiment supprimées.

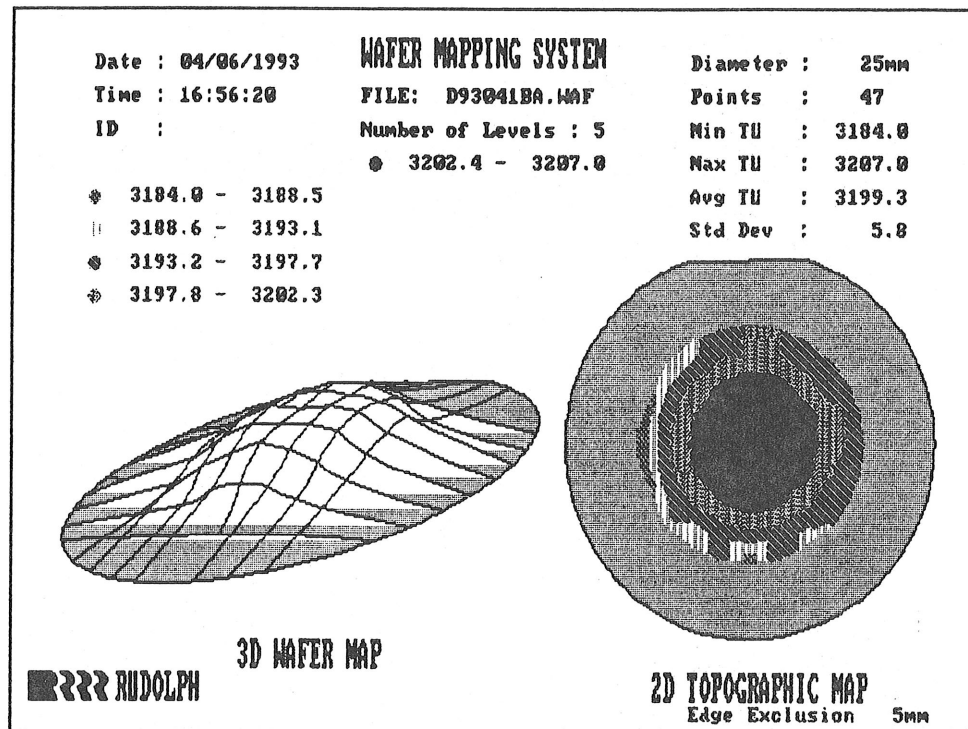


Figure II.16 : Amélioration apportée par le planétaire sur l'homogénéité en épaisseur d'un échantillon de deux pouces.

II.4 - Optimisation des pertes par diffusion et absorption

II.4.1 - Introduction

Nous venons de voir que les niveaux d'absorption et de diffusion de nos empilements étaient dans tous les cas supérieurs à ceux fixés par notre cahier des charges, c'est-à-dire quelle que soit la nature des matériaux (oxydes, oxynitrures) et de la technique de dépôt. Ceci est plus net avec les oxynitrures de silicium (forte absorbance) déposés par pulvérisation R.F. magnétron (forte diffusion). Dans le cas des oxydes réalisés par D.I.B.S., le niveau des pertes n'est néanmoins pas trop éloigné des valeurs théoriques souhaitées. Nous allons proposer différentes méthodes d'optimisation de l'absorption et de la diffusion qui devraient nous permettre d'améliorer de façon significative ces deux quantités.

II.4.2 - Optimisation de la diffusion

Comme nous l'avons précisé auparavant, la diffusion est principalement liée à la qualité optique et à la propreté des substrats employés ; nous supposons ici que l'élaboration des couches a été optimisée pour qu'elles soient dépourvues de polluants et homogènes en composition et qu'ainsi la diffusion soit majoritairement gouvernée par la rugosité des différentes surfaces mises en jeu.

Premièrement, la qualité du polissage du substrat est primordiale ; celui-ci est quantifié en donnant la rugosité RMS comme une fraction de la longueur d'onde de travail (ici 1064 nm).

Plus la rugosité du substrat sera faible, plus la diffusion le sera. La *figure II.17* montre l'influence du polissage sur le niveau de diffusion.

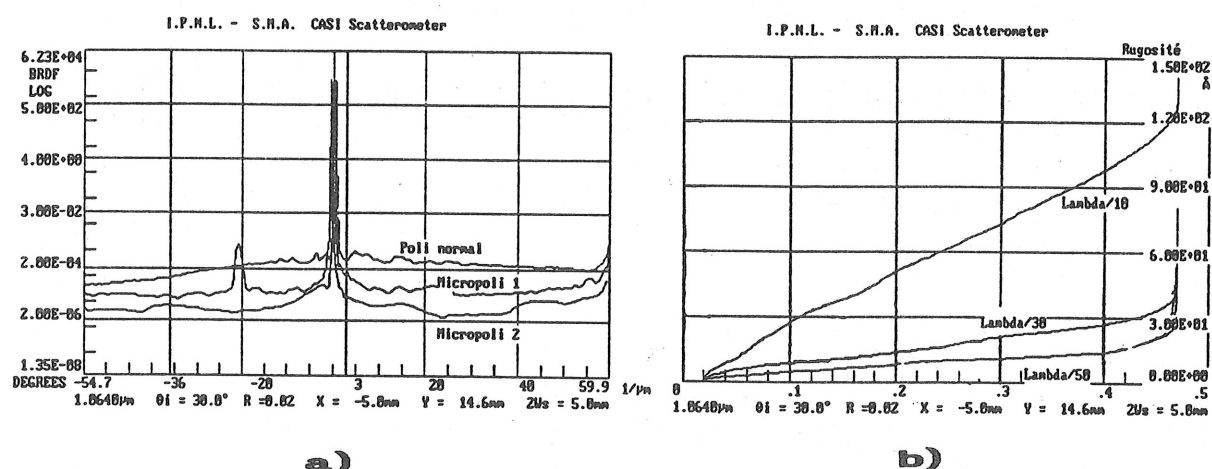


Figure II.17 : a) BRDF de trois qualités de substrats ; b) rugosités correspondantes de ces trois substrats ($\lambda = 1064 \text{ nm}$, incidence 30°).

Ainsi, on constate l'importance de choisir un substrat ayant une très faible rugosité RMS (au moins $\lambda/50$) car sinon, même avant de réaliser le dépôt, nous partons avec un handicap insurmontable.

En effet, comme les couches déposées n'apportent aucune diffusion supplémentaire du fait de leur structure homogène, l'état de corrélation entre les différentes interfaces d'un empilement est parfait, c'est-à-dire que l'état de surface du substrat est reproduit à chaque interface jusqu'à la dernière couche.

Or, nous avons vu que l'intensité du champ électrique stationnaire créé dans le miroir est maximale aux interfaces de type haut indice-bas indice (pour un empilement quart-d'onde) ; ainsi, chaque interface rugueuse H-B va constituer une source de lumière diffusée dont l'intensité est liée à celle du champ (excitation des dipôles de surface). On va donc créer un phénomène d'amplification car, si le substrat était nu, il n'y aurait qu'une surface diffusante. Par contre, dans le cas d'un empilement, les contributions des premières interfaces vont s'additionner provoquant une diffusion supérieure à celle du substrat non traité : pour un miroir réalisé par D.I.B.S., l'intensité totale diffusée est deux fois plus importante que celle du substrat nu.

Dans ces conditions, une simple mesure du substrat avant traitement suffit pour prédire la diffusion d'un empilement quelconque ^[121] ; si les performances du substrat sont vraiment exceptionnelles, la diffusion d'origine volumique due à la présence de défauts locaux dans les couches sera alors la principale source de diffusion (ceci est valable pour de faibles niveaux car la qualité des couches est bonne).

En résumé, il faut impérativement choisir un substrat micropoli de rugosité inférieure à $\lambda/50$ pour espérer pouvoir atteindre des niveaux de diffusion assez bas.

D'autre part, un autre point critique que l'on doit absolument résoudre est le nettoyage des substrats avant traitement. Cela n'est pas la peine de réaliser un polissage de haute qualité si la technique de nettoyage n'est pas au point car la surface sera polluée par des microparticules qui vont altérer l'état de surface du substrat et donc sa rugosité.

Il y a différentes sources de contaminants ^[122]. D'une part, l'environnement extérieur peut agir sur le substrat en réagissant avec lui ; une couche en surface peut se former ou des contaminants peuvent être absorbés. Dans le cas de nos substrats de silice, ce phénomène n'intervient pas car ils sont parfaitement inertes à l'environnement extérieur.

D'autre part, il y a les contaminants particuliers qui constituent notre principal problème : ce sont en général des poussières qui sont faiblement liées au substrat.

Pour fixer les idées, il faut savoir qu'une poussière de $1\ \mu\text{m}$ de diamètre par mm^2 engendrent 1 ppm de diffusion.

La figure II.18 montre très clairement l'importance d'un nettoyage efficace du substrat non traité : on constate la nette amélioration de la BRDF de l'ordre d'une décade.

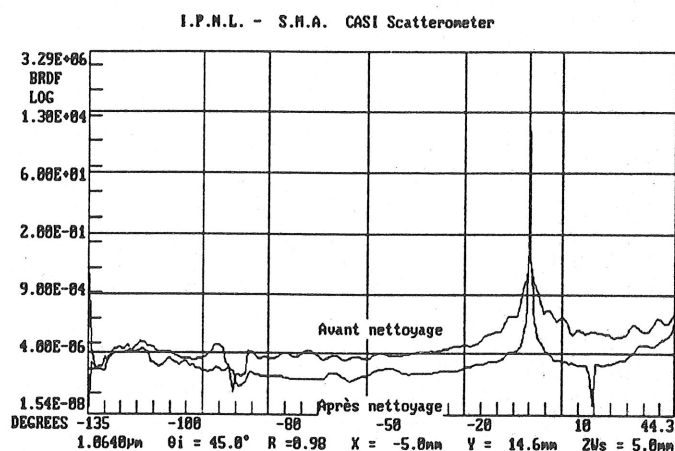


Figure II.18 : Influence du nettoyage sur la BRDF d'un substrat de silice (incidence 45° , $\lambda = 1064\ \text{nm}$).

Néanmoins, il faut être prudent car la nature du processus de nettoyage peut produire un effet totalement contraire à ce que l'on souhaite, c'est-à-dire une augmentation de la diffusion.

II.4.3 - Optimisation de l'absorbance

L'absorbance d'une couche mince est engendrée par la qualité et la structure du matériau que l'on dépose. Nous nous plaçons ici dans le cas où l'absorbance des différentes couches est optimisée ce qui est le cas pour les oxynitrides et les oxydes que nous utilisons.

Nous avons précédemment constaté que les empilements réalisés à partir du couple $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ possédaient des niveaux d'absorbance peu éloignés de ce que nous souhaitons. Il faut donc trouver un moyen théorique pour faire encore décroître ces valeurs tout en gardant des performances optiques (réflexion maximale) inchangées. Une méthode que nous proposons et qui a été plusieurs fois étudiée ^[123-126] consiste à modifier le dessin de l'empilement, c'est-à-dire que les couches haute et bas indice n'ont plus une épaisseur optique de $\lambda/4$.

D'une part, le champ électrique qui se crée dans l'empilement a ses maxima aux interfaces haut indice-bas indice ; c'est ce phénomène qu'il faut éviter surtout sur les premiers doublets traversés. D'autre part, comme nous l'avons dit, les couches haut indice sont dans nos cas de figure plus absorbantes que les couches bas indice.

Pour palier à ces deux phénomènes, J. Apfel ^[125] a mis au point des empilements ayant les propriétés suivantes :

- les couches haut indice sont plus minces ($0 < n.e < \lambda/4$)
- les maxima du champ électrique se situent dans le matériau le moins absorbant (bas indice) ; l'épaisseur optique de ces couches est supérieure cette fois à $\lambda/4$.

Dans les calculs de Apfel, plusieurs conditions sont posées. Premièrement, l'intensité du champ dans chaque couche haut indice est quasiment constante et relativement faible si bien que l'épaisseur optique de ces couches s'accroît quand on passe d'un doublet à l'autre du fait de la décroissance exponentielle de l'intensité du champ \vec{E} . A partir du 5ème doublet, la nécessité de modifier les épaisseurs optiques des couches devient superflue, le champ étant égal à zéro.

Toutefois, certains auteurs préfèrent modifier toutes les couches quart-d'onde pour que l'optimisation soit parfaite.

Deuxièmement, la couche bas indice est calculée pour que le champ s'annule à chaque interface bas indice-haut indice. Ces deux conditions ont été scrupuleusement respectées dans nos calculs comme on peut le constater sur la *figure II.19* où est représentée la variation de l'intensité du champ pour un empilement optimisé.

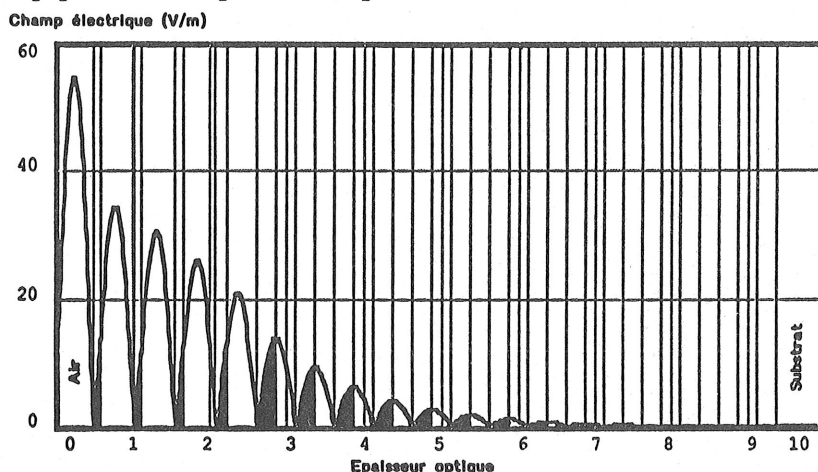


Figure II.19 : Intensité du champ électrique dans un empilement n'ayant plus une structure quart-d'onde (couche haut indice coloriée en noir).

Etant donné ce que nous avons dit au paragraphe précédent, ce nouveau dessin d'empilement devrait aussi être favorable à la baisse de la diffusion puisque les interfaces rugueuses sont déplacées par rapport aux maxima du champ. Mais cette méthode améliore la diffusion uniquement si cette dernière était élevée pour un empilement quart-d'onde ^[124] (0,2 %). Or, même par pulvérisation R.F. magnétron, les valeurs obtenues sont bien inférieures à cela rendant ces optimisations bien moins efficaces.

A partir des formules de la référence ^[125], nous avons obtenu un empilement à partir du couple Ta_2O_5/SiO_2 à 1064 nm n'ayant aucune couche quart-d'onde. Le tableau ci-dessous présente la formule du dépôt (optimisation 1) qui est formé de 35 couches (couche terminale haut indice).

Numéro de couche	Bas indice	Haut indice
1	-	0,880 H
2 ; 3	0,989 B	0,879 H
4 ; 5	0,990 B	0,878 H
6 ; 7	0,994 B	0,876 H
8 ; 9	1,003 B	0,872 H
10 ; 11	1,023 B	0,860 H
12 ; 13	1,069 B	0,835 H
14 ; 15	1,145 B	0,791 H
16 ; 17	1,237 B	0,737 H
18 ; 19	1,310 B	0,690 H
20 ; 21	1,357 B	0,659 H
22 ; 23	1,383 B	0,641 H
24 ; 25	1,397 B	0,631 H
26 ; 27	1,404 B	0,626 H
28 ; 29	1,408 B	0,623 H
30 ; 31	1,410 B	0,622 H
32 ; 33	1,411 B	0,621 H
34 ; 35	1,412 B	0,620 H

Nota : Les notations H et B correspondant à des couches $\lambda c/4$ pour les matériaux haut et bas indice où λc est la longueur d'onde de centrage (1064 nm). La numérotation des couches se fait en partant du substrat par convention.

Les contraintes sur les valeurs des épaisseurs optiques ci-dessus sont très strictes ; la moindre variation de ces coefficients peut provoquer l'effet inverse à celui escompté, à savoir une augmentation de l'absorbance mais aussi une baisse de la réflexion maximale. Dans cet exemple, on constate qu'aucune couche n'est quart-d'onde, comme prévu.

Certains auteurs (DeBell ^[125]) préfèrent fixer les épaisseurs optiques des deux matériaux à des valeurs soigneusement choisies (mais, bien entendu, différentes d'une quart-d'onde) au lieu de les faire varier progressivement comme dans le tableau ci-dessus. C'est ainsi que des empilements tels que :

$$(0,658H \ 1,4B)^{17} \ 0,658H$$

sont utilisés pour réduire les absorbances (optimisation 2). Nous avons comparé l'efficacité de ces différentes méthodes d'optimisation d'un empilement réflecteur au niveau de l'absorbance mais aussi au niveau de la réflexion maximale que nous ne devons évidemment pas détériorer.

Pour réaliser cette comparaison, nous nous plaçons dans le cas d'un empilement de 35 couches (couche terminale de haut indice) ; les couches bas indice ont une extinction $k_B = 10^{-7}$ et nous avons fait varier le coefficient d'extinction des couches haut indice k_H en conservant

toujours $k_H \geq k_B$ (cas réel), les optimisations des empilements présentées ci-dessus n'étant valables que dans ce cas précis.

k_H	Empilement quart-d'onde		Empilement optimisation 1		Empilement optimisation 2	
	R_{max} %	A ppm	R_{max} %	A ppm	R_{max} %	A ppm
10^{-3}	99,740	2550	99,853	1340	99,820	1545
10^{-4}	99,972	258	99,978	157	99,972	200
10^{-5}	99,996	27	99,994	17	99,991	21
10^{-6}	99,998	3,15	99,995	2,45	99,994	2,50

Nota : Absorbance calculée à 1064 nm.

Nous pouvons constater plusieurs choses très intéressantes sur ce tableau. Premièrement, les deux méthodes d'optimisation améliorent l'absorbance : un gain de 20% peut être réalisé pour les faibles extinctions ce qui est très appréciable pour descendre sous le niveau crucial de 1 ppm.

Pour les fortes extinctions, ce qui est le cas des nitrures de silicium, les empilements classiques quart-d'onde doivent être remplacés par l'une ou l'autre des méthodes d'optimisation car l'amélioration de l'absorbance qu'elles entraînent est importante.

Deuxièmement, on constate que les propriétés optiques des composants (réflexion, transmission) sont inchangés à la troisième décimale près et voire même améliorées pour les fortes valeurs de k_H ce qui confirme l'intérêt de ces optimisations.

Néanmoins, la première méthode semble légèrement plus performante au niveau de l'absorbance et de la réflectance ; mais elle est beaucoup plus compliquée à mettre en œuvre expérimentalement du fait de la précision requise sur chaque épaisseur optique. Nos moyens de contrôle in-situ ne nous permettront pas d'atteindre cela. Or, nous avons constaté par des simulations que la moindre erreur commise sur une ou plusieurs couches entraînerait rapidement une augmentation de l'absorbance et une baisse de la réflexion maximale. Tous les avantages de l'optimisation seront ainsi perdus. Pour toutes ces raisons, nous préférons utiliser la deuxième méthode où les couches haut et bas indice ont des épaisseurs optiques constantes tout au long du dépôt ce qui est beaucoup plus facile à mettre en œuvre et à contrôler (on se retrouve dans le même cas que les empilements quart-d'onde).

Enfin, H. Apfel a montré ^[125] que l'optimisation 1 n'était efficace qu'à partir de dix doublet haut indice-bas indice contrairement à l'autre pour laquelle le gain en absorbance par

rapport à un empilement classique quart-d'onde est effectif dès les premiers doublets. Ceci conforte donc notre choix qui allie simplicité et efficacité.

Par conséquent, par de simples modifications de la structure de l'empilement haute efficacité, il est aisément possible de faire décroître de quelques dizaines de pourcents les valeurs d'absorbance ce qui devrait être suffisant pour atteindre les niveaux fixés par le cahier des charges. Néanmoins, ceci est uniquement réalisable à partir des oxydes (Ta_2O_5/SiO_2), l'absorbance liée aux oxynitrures de silicium étant intrinsèquement trop élevée pour être améliorée par ces optimisations.

III - Conclusion

Comme nous pouvions le craindre, les empilements réalisés à partir des oxynitrures de silicium possèdent des pertes optiques importantes dont les niveaux sont bien éloignés de ceux fixés par notre cahier des charges.

Des méthodes d'optimisation de ces deux paramètres ont été proposées dans le paragraphe précédent mais cela n'a pas suffi pour améliorer les qualités de ces multicouches. La présence de diffusion est inhérente à la technique de dépôt utilisée (pulvérisation R.F. magnétron) ; même en ayant des substrats micropolis de haute qualité, la rugosité parasite due au bombardement intensif du substrat et des couches en formation par les différentes particules du plasma entraînera toujours des niveaux de diffusion élevés. Pour supprimer ce phénomène, nous sommes contraints d'utiliser une autre technique de dépôt : la plus performante à notre connaissance est la pulvérisation par doubles faisceaux d'ions.

De même, l'absorbance est inhérente aux couches haut indice utilisées (nitrure de silicium) : la présence d'azote provoque ce phénomène qui est d'autant plus gênant qu'il est impossible de l'éliminer. Les propriétés optiques de ces matériaux ne sont donc pas adaptées pour synthétiser des composants ayant une très faible absorbance. Dans ce cas, le seul moyen est d'utiliser un oxyde (Ta_2O_5) à la place du nitrure de silicium.

Nous mettons donc en exergue l'incapacité que nous avons à réaliser des empilements multidiélectriques faibles pertes à partir des oxynitrures de silicium déposés par pulvérisation R.F. magnétron ; pour établir ce jugement, nous nous basons sur le cahier des charges que nous nous sommes fixés.

Conclusion

Cette étude nous a permis de découvrir de nouveaux matériaux pour l'optique : les oxynitrures de silicium SiO_xN_y . Leurs propriétés optiques se sont avérées intéressantes : ils permettent d'obtenir une excursion d'indice relativement importante [1,46 - 2] (à 633 nm) ; cette variation d'indice est de plus linéaire avec les conditions de dépôt.

Les analyses constitutives par microanalyse X et R.B.S. nous ont permis de constater que le passage de l'oxyde de silicium au nitrure de silicium, par exemple, était régi par un mécanisme de substitution rigoureux entre les atomes d'oxygène et d'azote dans les sites de silicium. De plus, nous avons mis en évidence une surnituration des couches d'oxynitrures : ceci est lié au fait que, contrairement aux atomes d'oxygène qui réagissent très facilement avec les atomes de silicium pour former des liaisons $Si - O$, les atomes d'azote peuvent être physisorbés dans les couches étant donné leur énergie dans le plasma et la technique de dépôt employée.

Une étude par spectrophotométrie optique dans l'infrarouge de nos couches minces nous a permis d'émettre une hypothèse sur la structure au niveau atomique des oxynitrures de silicium : ces matériaux sont en fait des pseudo-binaires constitués d'un mélange localement aléatoire d'une phase d'oxyde et d'une phase de nitrure sans séparation de phase ; l'absence de séparation de phase est confirmée par la répartition uniforme des atomes de Si, O, N sur toute la surface de l'échantillon (microanalyse X).

Nous nous sommes fondés sur le fait que nous observons les bandes d'absorption des liaisons $Si - O$ et $Si - N$ très distinctement quelle que soit la nature de l'oxynitrure ; par contre, nous n'avons jamais pu mettre en évidence la présence de liaisons complexes $N - Si - O$. Nous avons enfin vérifié cette hypothèse grâce à deux approximations faites par Bruggeman et Gained qui considèrent que tout l'oxygène est présent sous forme d'oxyde et tout l'azote est sous forme de nitrure de silicium.

Mais le principal problème rencontré lors de la synthèse de ces composés fut de contrôler la composition des oxynitrures lors du dépôt : en effet, une variation de quelques pourcents de la proportion d'oxygène dans le plasma nous fait passer très rapidement du nitrure à l'oxyde du fait de la très grande réactivité des atomes d'oxygène avec le silicium. Pour cela, il est impératif que la reproductibilité du bâti de dépôt soit bonne, ce qui est effectivement le cas (1% d'erreur maximale) : en effet, nous avons mis en évidence la linéarité et la stabilité des gestions de la pression (vanne de régulation) et des débits gazeux. Néanmoins, pour être fiable et reproductible tout le temps, il faut prendre certaines précautions comme par exemple s'assurer que la cible de silicium est vierge de toute pollution antérieure (oxydation, nitruration).

Nous avons constaté que les couches d'oxynitrures de silicium préparées par pulvérisation R.F. magnétron possèdent des propriétés optiques relativement médiocres : l'absorbance surtout pour les couches riches en azote est élevée.

Ainsi, comme on pouvait le craindre du fait de nos simulations informatiques utilisant les résultats obtenus sur les couches (indice, extinction), les empilements (miroirs) réalisés à partir de ces matériaux possèdent des pertes optiques importantes dont les niveaux sont bien éloignés de ceux fixés par notre cahier des charges.

Comme nous venons de le dire, l'absorbance des multicouches est inhérente aux couches haut indice (nitrure de silicium) : la présence d'azote provoque ce phénomène qui est d'autant plus gênant que l'on ne peut pas le supprimer.

D'autre part, la présence de diffusion est due à la technique de dépôt employée qui soumet constamment les substrats et les couches à un bombardement intensif.

Comme les méthodes d'optimisation des pertes ne sont pas suffisamment efficaces pour faire décroître les niveaux de diffusion et d'absorption à des valeurs tolérables, il n'y a plus qu'un seul moyen pour arriver à cela : d'une part, utiliser un oxyde (Ta_2O_5) à la place du nitrure de silicium et, d'autre part, employer une autre technique de dépôt à savoir la pulvérisation par faisceaux d'ions.

Nous mettons donc en exergue l'incapacité que nous avons à réaliser des empilements multidiélectriques faibles pertes à partir des oxynitrures de silicium déposés par pulvérisation R.F. magnétron. Il faut nuancer ces propos par le fait que le cahier des charges auquel nous nous soumettons est le plus draconien jamais utilisé jusqu'à présent. Ceci veut dire que les oxynitrures sont tout de même des matériaux parfaitement adaptés pour des applications moins pointues que les miroirs soumis à un flux laser très intense ou utilisés dans des interféromètres de haute sensibilité ; le niveau des pertes est toutefois tolérable.

En outre, la variation linéaire de l'indice des oxynitrures de silicium, en fonction de la composition, sur un relativement grand domaine constitue un avantage très intéressant par rapport à d'autres matériaux car il est possible de réaliser de faibles excursions d'indice et ainsi de synthétiser certains composants aisément (filtre étroit à gradient d'indice ou "rugates").

Les oxynitrures de silicium en couche mince, obtenus par pulvérisation R.F. magnétron réactive, possèdent en résumé de relativement bonnes propriétés optiques leur permettant d'être utilisés pour la synthèse de multicouches optiques si l'on tolère bien sûr la présence d'un certain niveau de pertes (absorption + diffusion).

Annexe 1

Calcul de l'absorbance d'une monocouche

I - Rappels d'électromagnétisme

Nous nous plaçons ici dans le cas d'une onde plane monochromatique se propageant suivant la direction z dans un milieu d'indice N . Le vecteur champ électrique s'écrit :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - \frac{2\pi N}{\lambda} z)}$$

où :

- λ : longueur d'onde dans le vide
- N : indice du milieu
- z : direction de propagation du champ
- $\omega = 2\pi \nu = 2\pi \frac{c}{\lambda}$: pulsation de l'onde.

Si le milieu est absorbant, comme cela va être le cas par la suite, l'indice est défini par :

$$N = n - i k$$

où :

- n : indice de réfraction
- k : coefficient d'extinction.

Le champ magnétique \vec{H} est perpendiculaire à \vec{E} et à \vec{k} (vecteur d'onde) : le trièdre $(\vec{k}, \vec{E}, \vec{H})$ est direct. \vec{H} est défini par :

$$\vec{H} = y(\vec{k} \wedge \vec{E})$$

où :

- y est l'admittance optique du milieu

$y = N Y_0$ où Y_0 est l'admittance optique dans l'espace. Ayant déterminé \vec{E} et \vec{H} , on peut avoir accès au transport d'énergie associé à l'onde.

Cette énergie est déterminée grâce au vecteur de Poynting :

$$\vec{S} = \vec{E} \wedge \vec{H}$$

La direction de \vec{S} est donc la direction de propagation z . L'intensité I ou la puissance lumineuse est égale au flux du vecteur de Poynting \vec{S} à travers la surface S illuminée. On peut tirer de cette définition la formule :

$$I = \frac{1}{2} \mathcal{R}_e (\vec{E} \times \vec{H}^*)$$

où :

- H^* est le conjugué de l'amplitude complexe H .

II - Détermination de la matrice caractéristique d'une couche mince

L'incidence du faisceau est ici normale. Soit une onde monochromatique se propageant suivant la direction oz . Soit une monocouche absorbante d'indice complexe $N = n - ik$,

d'épaisseur e (figure 1) déposée sur un substrat d'indice n_s (on suppose ici que le substrat n'est pas absorbant).

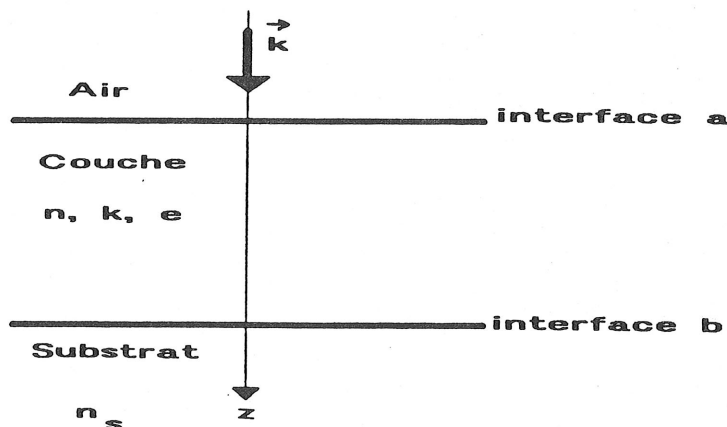


Figure 1 : Configuration utilisée dans le calcul.

Les champs \vec{E} et \vec{H} sont perpendiculaires à \vec{k} et sont donc confondus avec leurs composantes tangentielles E et H .

Dans la couche, il s'établit un phénomène d'interférence (onde stationnaire) : ainsi, il existe une onde se propageant dans le sens des z croissants et une autre se propageant dans le sens des z décroissant, notées respectivement $+$ et $-$ (figure 2).

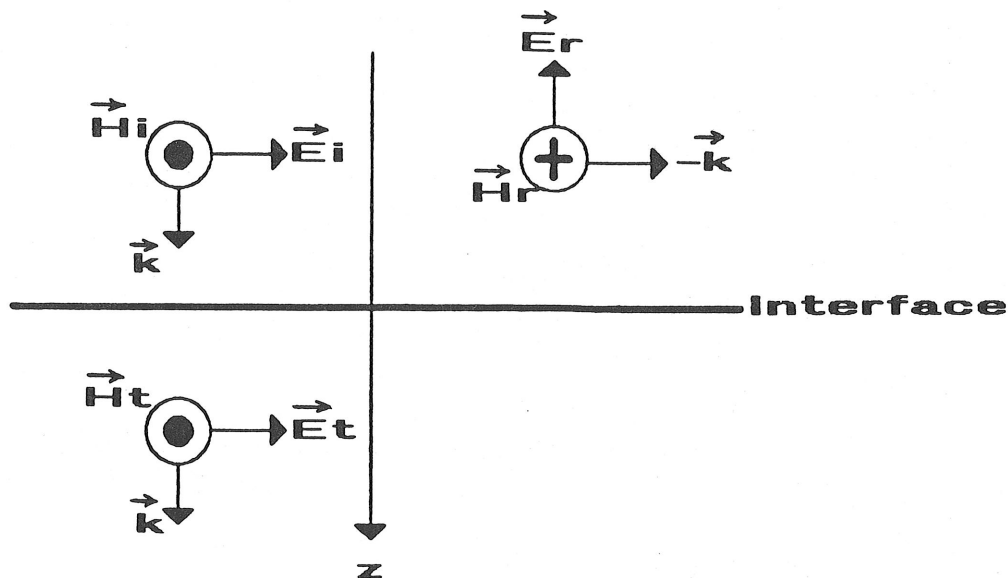


Figure 2 : Ondes présentes à une interface.

La composante tangentielle H est définie par :

$$H = y E$$

Nous allons écrire la continuité des composantes tangentielles aux deux interfaces a et b .

A l'interface b , on a :

$$E_b = E_b^+ + E_b^-$$

$$H_b = H_b^+ + H_b^-$$

or :

$$\vec{H}_b^+ = y \left(\vec{k} \wedge \vec{E}_b^+ \right) \quad \text{et} \quad \vec{H}_b^- = y \left((-\vec{k}) \wedge \vec{E}_b^- \right)$$

car l'onde — se propage selon le vecteur $-\vec{k}$ (figure 2).

D'où :

$$H_b^+ = y E_b^+ \quad \text{et} \quad H_b^- = -y E_b^-$$

Ainsi :

$$\begin{aligned} E_b &= E_b^+ + E_b^- \\ H_b &= y (E_b^+ - E_b^-) \end{aligned} \tag{1}$$

Nous pouvons donc écrire à partir de (1) :

$$\begin{aligned} E_b^+ &= \frac{1}{2} \left[E_b + \frac{1}{y} H_b \right] \\ E_b^- &= \frac{1}{2} \left[E_b - \frac{1}{y} H_b \right] \end{aligned} \tag{2}$$

A l'autre interface a , au même instant et à un point ayant les mêmes coordonnées x et y et $z = -e$, on peut déterminer les champs E_a^+ et E_a^- en appliquant à ceux de l'interface b un facteur de phase δ défini par :

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} N e$$

D'où il vient :

$$\begin{aligned} E_a^+ &= E_b^+ e^{i\delta} & H_a^+ &= H_b^+ e^{i\delta} \\ E_a^- &= E_b^- e^{-i\delta} & H_a^- &= H_b^- e^{-i\delta} \end{aligned} \tag{3}$$

On détermine finalement à partir de (3) et (4) que :

$$\begin{aligned} E_a &= E_b \left(\frac{e^{i\delta} + e^{-i\delta}}{2} \right) + H_b \left(\frac{e^{i\delta} - e^{-i\delta}}{2y} \right) \\ H_a &= y E_b \left(\frac{e^{i\delta} - e^{-i\delta}}{2} \right) + H_b \left(\frac{e^{i\delta} + e^{-i\delta}}{2} \right) \end{aligned}$$

c'est-à-dire aussi :

$$\begin{aligned} E_a &= \cos \delta E_b + \frac{i \sin \delta}{y} H_b \\ H_a &= i y \sin \delta E_b + \cos \delta H_b \end{aligned}$$

ou encore sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} E_a \\ H_a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \delta & i \frac{\sin \delta}{y} \\ i y \sin \delta & \cos \delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_b \\ H_b \end{pmatrix} \quad (5)$$

Comme les composantes tangentielles E et H sont continues à la traversée des interfaces et comme il y a uniquement une onde se propageant dans le sens des z croissant dans le substrat, la relation (5) lie les composantes E et H à l'interface incidente a à celles qui sont transmises à travers la dernière interface b .

La matrice 2×2 constitue donc la matrice caractéristique de la couche mince, en incidence normale :

$$M = \begin{pmatrix} \cos \delta & i \sin \delta / y \\ i y \sin \delta & \cos \delta \end{pmatrix}$$

On définit d'autre part l'admittance optique d'entrée de l'empilement :

$$Y = \frac{H_a}{E_a}$$

Dans le substrat, on peut écrire en valeur algébrique :

$$\begin{aligned} E_b &= E_s \\ H_b &= y_s E_s \end{aligned}$$

Grâce aux relations (5), il vient :

$$Y = \frac{i y \sin \delta + y_s \cos \delta}{\cos \delta + i \frac{y_s}{y} \sin \delta} = \frac{C}{B}$$

où :

- C et B sont définis par l'expression matricielle :

$$\begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \delta & i \sin \delta / y \\ i y \sin \delta & \cos \delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ y_s \end{pmatrix} = M \times M_1 \quad (6)$$

- M : matrice correspondant à la couche d'admittance y
- M_1 : matrice correspondant au substrat d'admittance y_s .

III - Calcul de l'absorbance A d'une monocouche absorbante

L'absorbance A est définie par la formule :

$$A = 1 - R - T$$

où :

- R et T sont respectivement la réflexion et la transmission de la couche.

A l'interface b couche-substrat (*figure 1*), l'intensité la traversant vaut :

$$I_b = \frac{1}{2} \mathcal{R}_e (E_b H_b^*) = \frac{1}{2} \mathcal{R}_e (E_b y_s E_b^*) = \frac{1}{2} y_s E_b E_b^* \quad (7)$$

Si l'on considère que $\begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix}$ est la matrice caractéristique de l'empilement, alors l'intensité I_a à l'entrée (interface air-couche) vaut :

$$I_a = \frac{1}{2} \mathcal{R}_e (E_a H_a^*) = \frac{1}{2} \mathcal{R}_e (BC^*) E_b E_b^* \quad (8)$$

Soit I_i l'intensité incidente.

I_a représente alors l'intensité qui pénètre dans la couche, c'est-à-dire aussi $(1 - R)I_i$ (pas d'absorption dans le milieu incident). On peut ainsi écrire :

$$I_i = \frac{\mathcal{R}_e (BC^*) E_b E_b^*}{2(1 - R)}$$

L'équation (7) représente l'intensité transmise par l'empilement. Ainsi, la transmission T s'écrit :

$$T = \frac{I_b}{I_i} = \frac{y_s (1 - R)}{\mathcal{R}_e (BC^*)}$$

D'où :

$$A = 1 - R - T = (1 - R) \left(1 - \frac{y_s}{\mathcal{R}_e (BC^*)} \right)$$

Or, nous savons que $R = rr^*$ où r est la réflexion en amplitude de l'empilement. Ainsi, les formules de Fresnel donnent :

$$r = \frac{y_o - Y}{y_o + Y} = \frac{y_o - \frac{C}{B}}{y_o + \frac{C}{B}} = \frac{y_o B - C}{y_o B + C}$$

Après calcul, on obtient pour l'absorbance A :

$$A = \frac{4y_o (\mathcal{R}_e (BC^*) - y_s)}{(y_o B + C) (y_o B + C)^*} \quad (9)$$

Nous allons tout d'abord exprimer B et C en fonction des caractéristiques de la monocouche : n, k, e .

Le facteur de phase δ s'écrit :

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} e (n - i k) = u + i v$$

De plus, nous savons que :

$$\begin{aligned} \cos (x + i y) &= ch y \cos x - i sh y \sin x \\ \sin (x + i y) &= ch y \sin x + i sh y \cos x \end{aligned} \quad (10)$$

A partir des formules (6) et (10), on obtient :

$$\begin{aligned} B &= \left[c h v \cos u - \frac{k n_s}{n^2 + k^2} ch v \sin u - \frac{n n_s}{n^2 k^2} sh v \cos u \right] \\ &+ i \left[-sh v \sin u - \frac{k n_s}{n^2 + k^2} sh v \cos u + \frac{n n_s}{n^2 + k^2} ch v \sin u \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C &= Y_o [n_s ch v \cos u + k ch v \sin u - n sh v \cos u] \\ &+ i Y_o [n ch v \sin u + k sh v \cos u - n_s sh v \sin u] \end{aligned}$$

Nota : Y_o est l'admittance optique dans l'espace.

A partir des expressions de B et C ci-dessus, nous pouvons expliciter la formule (9) nous donnant l'absorbance A . Nous avons légèrement simplifié l'expression de A en disant que $k \ll 1$; ainsi $\frac{n_s^2}{n^2 + k^2} \simeq \frac{n_s^2}{n^2}$, $\frac{n^2 - k^2}{n^2 + k^2} \simeq 1$ et enfin $\frac{n_s}{n^2 + k^2} \simeq \frac{n_s}{n^2}$.

Nous obtenons :

$$A = 2 \times \frac{k \left(1 - \frac{n_s^2}{n^2}\right) \sin 2u - n \left(1 + \frac{n_s^2}{n^2}\right) sh 2v + 2n_s ch 2v - 2n_s}{D + E}$$

avec :

$$D = n (1 + n_s) \left(1 + \frac{n_s}{n^2}\right) sh 2v + k (1 + n_s) \left(1 - \frac{n_s}{n^2}\right) \sin 2u$$

$$E = \frac{1}{2} \left[(1 + n_s)^2 - n^2 \left(1 + \frac{n_s}{n^2}\right)^2 \right] \cos 2u + \frac{1}{2} \left[(1 + n_s)^2 + n^2 \left(1 + \frac{n_s}{n^2}\right)^2 \right] ch 2v$$

$$u = \frac{2\pi}{\lambda} n e$$

$$v = -\frac{2\pi}{\lambda} k e$$

Annexe 2

Rappels des définitions utilisées en photométrie

I - Le flux Φ

Le flux Φ est la quantité d'énergie arrivant sur la surface A par unité de temps. Son unité est donc le Watt (W).

II - La luminance L

La luminance L à un point donné et dans une direction donnée correspond au flux par unité d'angle solide et par unité de surface projetée dans la direction donnée (θ, φ) (figure 1).

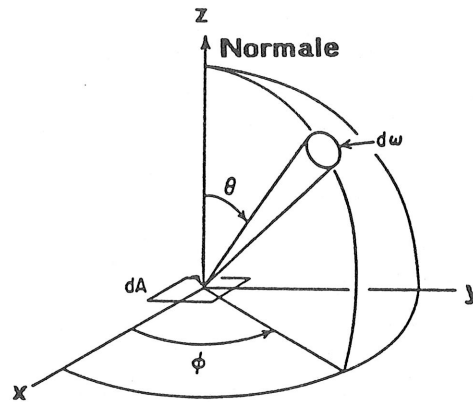


Figure 1 : Géométrie utilisée.

Ainsi, on peut écrire :

$$L = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \omega \times (\cos \theta \partial A)} \quad (1)$$

Elle s'exprime en $W/m^2/sr$.

III - L'intensité I

L'intensité I dans une direction donnée correspond au flux par unité d'angle solide dans la direction donnée.

Ainsi :

$$I = \frac{\partial \Phi}{\partial \omega} \quad (\text{unité } W/sr) \quad (2)$$

Etant donné les formules (1) et (2), on peut écrire la relation liant l'intensité à la luminance :

$$I = \int_A L \cdot \cos \theta \cdot dA \quad \text{ou} \quad L = \frac{\partial I}{\cos \theta \cdot \partial A}$$

IV - L'éclairement E

L'éclairement E correspond au flux par unité d'aire :

$$E = \frac{\partial \Phi}{\partial A} \quad (\text{en } W/m^2)$$

On peut également exprimer E en fonction de la luminance L . En effet, on a :

$$\partial \Phi = E. \partial A$$

En dérivant cette expression, nous obtenons :

$$\partial^2 \Phi = \partial E. \partial A$$

D'où :

$$L = \frac{\partial E. \partial A}{\partial \omega. \cos \theta. \partial A}$$

et :

$$E = \int_{\omega} L. \cos \theta. d\omega$$

Bibliographie

- [1] *Optical properties of silicon related insulators.*
N.M. RAVINDRA et J. NARAYAN,
Jl. Appl. Phys., 61(5) [1987], 2017-2021.
- [2] *Hydrogen bonding configurations in silicon nitride films prepared by plasma-enhanced deposition.*
M. MAEDA ET H. NAKAMURA (Japon),
Jl. Appl. Phys., 58(1) [1985], 484-489.
- [3] *Reactivity sputtered silicon oxynitride as a dielectric material for metal-insulator-metal-capacitors.*
R.I. FRANK et W.L.MGBERG (USA),
Jl. Electrochem. Soc., 117(4) [1970], 524-529.
- [4] *Physical and chemical properties of magnetron sputtered silicon nitride films.*
T. CARRIERE, I. VICKRIDGE et B. AGIUS (France),
- [5] *Structural model of amorphous silicon nitride.*
I. OH DAMARI, Y. YAMAKOSHI, T. KAMEYAMA et H. AKATSU (Japon),
Jl. of Non-Crystalline Solids, 89 [1987], 303-310.
- [6] *The variation of physical properties of plasma deposited silicon nitride and oxynitride with their compositions.*
V.S. NGUYEN, S. BURTON et P. PAN (USA),
Jl. Electrochem. Soc., 131(10) [1984], 2348-2353.
- [7] *In-gap optical absorption of amorphous Si_3N_4 .*
C.H. SEAGER et J.A. KNAPP (USA),
Appl. Phys. Lett., 45(10) [1984], 1060-1062.
- [8] *Caractérisations des nitrures diélectriques déposés par pulvérisation ionique réactive. Applications à la microélectronique.*
A. BOSSEBOEUF,
Thèse, Université Paris-Sud, 1989.

- [9] *An electron spin resonance study of structure of plasma-deposited silicon oxynitride films.*
C.M.M. DENISSE, J.F.M.JANSSEN, F.H.P.M. HABRAKEN,
W.F. VAN DER WEG et E.G.P. SCHUIVENS (Utrecht Pays-Bas),
Jl. Appl. Phys., 62(3) [1987], 832-836.
- [10] *Properties of $Si_xO_yN_z$ films on Si.*
D.M. BROWN, P.V. GRAY, F.K. HEUMANN, H.R. PHILIPP et E.A. TAFT,
Jl. Electrochem. Soc., 115 [1968], 311.
- [11] *Propriétés physicochimiques de films minces d'oxydes et d'oxynitrures de Si et structure microscopique des interfaces $SiO_2/Si(100)$, SiO_xN_y .*
R. SAOUDI,
Thèse, I.P.N. Université Lyon 1, 1990.
- [12] *Properties of PECVD SiO_xN_y films as selective diffusion barrier.*
A. HASHIMOTO, M. KOBAYASHI, T.KAMIJOH, H. TAKANO et M. SAKUTA
(Japon),
Jl. Electrochem. Soc., 133(7) [1986], 1464-1467.
- [13] *Composition and properties of SiN_x films deposited by reactive R.F. magnetron sputtering.*
X. QIU et E. GYARMATI (Julich RFA),
Thin Solid Films, 151 [1987] 223-233.
- [14] *Silicon oxynitride : a material for GRIN optics.*
T. BAAK,
Applied Optics, 21 [1982], 1069.
- [15] *Optical properties of silicon oxynitride dielectric waveguide.*
D.E. BOSSI, J.M. HAMMER et J.M. SHAW,
Applied Optics, vol 26 N°4 [1987], 609-611.
- [16] *Sputtering and in-situ characterization of the optical properties of silicon nitride.*
M. SERENYI, W. LAUER et H.U. HABERMEIER,
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B18 [1987], 659-661.
- [17] *Directly controlled deposition of antireflection coatings for semiconductor lasers.*
M. SERENYI et H.U. HABERMEIER,
Applied Optics, Vol.26 N°5, 845-849.
- [18] *Formation of thin Si_3N_4 films by nitrogen ion implantation into silicon.*
A.D. YADAV et M.C. JOSHI (Inde),
Thin Solid Films, 59 [1979], 313-317.

- [19] *The preparation, characterization and applications of silicon nitride thin films.*
C.E. MOROSANU (Roumanie),
Thin Solid Films, 65 [1980], 171-208.
- [20] *Caractérisation des couches minces optiques; amélioration des modèles de couches.*
P. CHATON,
Thèse, Université Aix-Marseille, 1992.
- [21] *Plasma processing for silicon oxynitride films.*
C. CAVALLARI et F. GUALANDRIS (Italie),
Jl. Electrochem. Soc., 134(5) [1987], 1265-1270.
- [22] *Structural order in Si-N and Si-N-O films prepared by plasma assisted chemical vapour deposition process.*
R.C. BUDHANI, S. PRAKASH, H.J. DOERR et R.F. BUNSHAH (Los Angeles USA),
Jl. Vac. Sci. Technol., A5(4) [1987], 1644-1648.
- [23] *Preparation and properties of reactively sputtered silicon nitride.*
A.R. JANUS et G.A. SHIRN.
- [24] *Properties of silicon nitride films prepared by plasma-enhanced chemical vapour deposition of $\text{SiH}_4\text{-N}_2$ mixture.*
H. WATANABE, K. KATHO et S. IMAGI (Japon),
Thin Solid Films, 136 [1986], 77-83.
- [25] *Post-deposition high temperature processing of silicon nitride.*
H.J. STEIN, P.S. PEERCY et R.J. SOKEL,
Thin Solid Films, 101 [1983], 291-298.
- [26] *R.F. plasma deposition of silicon nitride layers.*
M.J. HELIX, K.V. VAIDYANATHAN et B.G. STREETMAN (Etats-Unis),
Thin Solid Films, 55 [1978], 143-148.
- [27] *Optical properties of plasma-enhanced chemical vapor deposited silicon oxynitride films.*
Y. CROS et J.C. ROSTAING (France),
Jl. Appl. Phys., 62(11) [1987], 4538-4544.
- [28] *Preparation and characterization of plasma enhanced chemical vapor deposited silicon nitride and oxynitride films.*
J. VUILLOD (France),
Jl. Vac. Sci. Techno., A5(4) [1987], 1675-1679.
- [29] *A comparison between silicon nitride films made by PCVD of $\text{N}_2\text{-SiH}_4/\text{Ar}$ and $\text{N}_2\text{-SiH}_4/\text{He}$.*
K. ALLAERT, A. VAN CALSTER, H. LOOS et A. LEQUESNE (Belgique),
J. Electrochem. Soc., 132(7) [1985], 1763-1766.

- [30] *Mechanism of plasma enhanced silicon nitride deposition using SiH_4/N_2 mixture.*
H. DUM, P. PAN, F.R. WHITE et R.W. DOUSE,
Jl. Electrochem. Soc., 128(7) [1981], 1555-1563.
- [31] *Characterization of plasma silicon nitride layers.*
W.A.P. CLAASSEN, W.G.J.N. VALKENBURG, F.H.P.M. HABRAKEN et
Y. TAMMINGAM (Pays-Bas),
Jl. Electrochem. Soc., 130(12) [1983], 2419-2423.
- [32] *Lorentz-Lorenz correlation for reactively plasma deposited Si-N films.*
A.K. SINHA et E. LUGUJJO (Etats-Unis),
Appl. Phys. Lett., 32(4) [1978], 245-246.
- [33] *Nitrogen-bonding environments in glow discharge deposited a-Si-H films.*
G. LUCKOVSKY, J. YANG, S.S. CHAO, J.E. TYLER et W. CZUBATYJ (Etats-Unis),
Physical Review B, 28(6) [1983], 3234-3240.
- [34] *Annealing of plasma silicon oxynitride films.*
C.M.M. DENISSE, K.Z. TROOST, F. HABRAKEN et W.F. VAN DER WEG
(Pays-Bas),
Jl. Appl. Phys., 60(7) [1986], 2543-2547.
- [35] *Deposition of silicon oxide, nitride and oxynitride thin films by remote plasma enhanced chemical vapour deposition.*
G. LUCOVSKY et D.V. TSU (Etats-Unis),
Jl of Non-Crystalline Solids, 90 [1987], 259-266.
- [36] *Characterization of silicon-oxynitride films deposited by plasma-enhanced CVD.*
W.A.P. CLAASSEN, H.A. v.d.POL et A.H. GOEMANS (Pays-Bas),
Jl. Electrochem. Soc., Vol.133 No.7 [1986], 1458-1467.
- [37] *Deposition of silicon oxynitride thin films by remote plasma enhanced chemical vapor deposition.*
D.V. TSU, G. LUCOVSKY et M.J. MANTINI (Etats-Unis),
Jl. Vac. Sci. Technol., A 5(4) [1987], 1998-2002.
- [38] *Characterisation of PECVD deposited silicon oxynitride thin films.*
S.P. SPEAKMAN, P.M. READ et A. KIERMASZ (Grande Bretagne).
Vacuum, Vol.38 No.3 [1988], 183-188.
- [39] *Influence of helium dilution on physico-chemical and defect properties of PECVD silicon oxynitride films.*
J. MICHAILOS et Y. CROS (France),
Applied Surface Science, 39 [1989], 16-24.

- [40] *Quantitative infrared characterization of plasma enhanced CVD silicon oxynitride films.*
J.C. ROSTAING, Y.CROS, S.C.GUJRATHI et S. POULAIN (France),
Jl of Non-Crystalline Solids, 97/98 [1987], 1051-1054.
- [41] *Characterization of LPCVD and PECVD silicon oxynitride films.*
F.H. HABRAKEN (Pays-Bas),
Applied Surface Science 30 [1987] 186-196.
- [42] *Physical and electrical properties of memory quality PECVD silicon oxynitride.*
Q.A. SHAMS et W.D. BROWN (Etats-Unis),
Jl. Electrochem. Soc., Vol.137 No.4 [1990], 1244-1247.
- [43] *Formation of thin-films dielectrics by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition (remote-PECVD).*
G. LUCOVSKY, D.V. TSU, S.S. KIM (Etats-Unis),
Applied Surface Science 39 [1989], 33-56.
- [44] *Characterization of silicon nitride films formed in an RF glow discharge.*
K. MURAKAMI, T. TAKEUCHI, K. ISHIKAWA et T. YAMAMOTO (Japon),
Applied Surface Science, 33/34, [1988], 742-749.
- [45] *Correlation between electrical and physical properties of LPCVD silicon oxynitride layers.*
J. REMMERIE, H.E. MAES, M. HEYNS, R. DE KEERSMAEKER, F. HABRAKEN (Hollande),
- [46] *Properties of plasma-deposited silicon nitride.*
H. STEIN, V. WELLS et R. HAMPY (USA),
Jl. Electrochem. Soc., Vol. 126 N°10, [1979], 1750-1754.
- [47] *Physicochemical properties of vapor-deposited silicon oxynitride from a $\text{SiH}_4\text{-CO}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2$ system.*
A.K. GAIND et E.W. HEARN (USA).
Jl. Electrochem. Soc., Vol. 125 N°1, [1978], 139-145.
- [48] *Properties of silicon oxynitride films prepared by ECR plasma CVD method.*
T. HIRAO, K. SETSUNE, M. KITAGAWA, T. KAMADA, T. OHMURA, K. WASA et T. IZUMI (Japon),
Japanese Journal of Applied Physics, Vol.27 No.1 [1988], L21-L23.
- [49] *Annealing behavior of silicon nitride and silicon oxynitride films prepared by ECR plasma CVD method.*
T. KAMADA, T. HIRAO, M. KITAGAWA, K. SETSUNE et K. WASA (Japon),
Applied Surface Science, 33/34 [1988], 1094-1100.

- [50] *Nitride film deposition by reactive ion beam sputtering.*
H.J. ERLER, G. REISSE et C. WEISSMANTEL (Allemagne),
Thin Solid Films, 65, [1980], 233-245.
- [51] *In situ Auger electron spectroscopy investigation of the chemical bonding of ion-beam-deposited silicon nitride.*
D. BOUCHIER et A. BOSSEBOEUF (France),
Thin Solid Films, 139 [1986], 95-108.
- [52] *Dépôts par pulvérisation cathodique.*
J.J. BESSOT,
Techniques de l'ingénieur, M1657.
- [53] *Thin film processes.*
édité par J.L. Vossen, Werner Kern, Academic Press.
- [54] *I.R. transmittance studies of hydrogen-free and hydrogenated silicon nitride and silicon oxynitride films deposited by reactive sputtering.*
D. SCHALCH, A. SCHARMANN et R. WOLFART (Giessen RFA),
Thin Solid Films, 155(2) [1987], 301-308.
- [55] *Preparation and characterization of reactively sputtered silicon nitride thin films.*
S.K. GHOSH et T.K. HATWAR (Rochester USA),
Thin Solid Films, 166 [1988], 359-366.
- [56] *The role of hydrogen in silicon nitride and silicon oxynitride films.*
D. SCHALCH, A. SCHARMANN et R. WOLFART (RFA),
Thin Solid Films, 124 [1985], 301-308.
- [57] *Hydrogenation of silicon nitride and silicon oxynitride films deposited by reactive sputtering: optical properties.*
D. SCHALCH, A. SCHARMANN et R. WOLFART (RFA),
Phys. Status Solidi A, 100(1) [1987], K87-K92.
- [58] *Silicon nitride films prepared by reactive plasma sputtering.*
J. BUCH et J. CERNEVAK,
Thin Solid Films, 55 [1978], 185-190.
- [59] *Effect of N₂-Ar mixing on the reactive sputtering characteristics of silicon.*
T. SERIKAWA et A. OKAMOTO (Japon),
Thin Solid Films, 101 [1983], 1-6.
- [60] *Reactive sputtering characteristics of silicon in an Ar-N₂ mixture.*
A. OKAMOTO et T. SERIKAWA (Japon).
Thin Solid Films, 137 [1986], 143-151.

- [61] *Silicon/Silicon oxide and Silicon/Silicon nitride multilayers for X-UV optical applications.*
P. BOHER, PH. HOUDY et L. HENNET (France).
- [62] *Electronic structure and bonding in silicon oxynitride films: an XPS study.*
M.S. HEGDE, R. CARACCILO, K.S. HATTON et J.B. WATCHMAN (Etats-Unis),
Applied Surface Science, 37 [1989], 16-24.
- [63] *Backscattering analysis of the composition of silicon-nitride films deposited by R.F. reactive sputtering.*
C.J. MOGAB et E. LUGUJJO (New Jersey, USA),
Journal of Applied Physics, Vol. 47 N° 4, [1976], 1302-1309.
- [64] *Preparation of composition-controlled silicon oxynitride films by sputtering; deposition mechanism, and optical and surface properties.*
T. KANATA, H. TAKAKURA et Y. HAMAKAWA (Japon),
Applied Physics A, 49 [1989] 305-311.
- [65] *Theory and practice of RF sputtering.*
P.D. DAVIDSE.
- [66] *Silicon nitride films by direct R.F. sputter deposition.*
G.J. KOMINIAK (Etats-Unis),
Jl. Electrochem. Soc., 122(9) [1975], 1271-1273.
- [67] *Analyses des surfaces.*
R. FONTAINE,
Techniques de l'ingénieur, p 3795, 1-16.
- [68] *Analysis of microelectronic materials and devices.*
M. GRASSERBAUER et H.W. WERNER John Wiley and Sons.
- [69] *Microanalyse et microscopie électronique à balayage.*
Ecole d'été de St Martin d'Hères, les éditions de physique.
- [70] *Principles and applications of ion beam techniques for the analysis of solids and thin films.*
W.K. CHU, J.W. MAYER et M.A. NICOLET,
Thin Solid Films, 17, [1973], 1-41.
- [71] *Les couches minces de carbone amorphe hydrogéné: durcissement et traitement antireflet à 10,6 microns des optiques de germanium.*
N. VEDOVOTTO,
Thèse, I.P.N., Université Lyon 1, 1988.
- [72] *Techniques de laboratoire de chimie organique. Spectroscopie IR et UV.*
Facicule 3, département chimie organique Lyon 1.

- [73] *Measurement of absorption losses in TiO₂ films by a collinear photothermal deflection technique.*
M. COMMANDRE et E. PELLETIER,
Applied Optics, Vol.29 No28, [1990], 4276-4283.
- [74] *Photothermal deflection spectroscopy and detection.*
W. JACKSON, N. AMER, C. BOCCARA et D. FOURNIER,
Applied Optics, Vol.20 No8, [1981], 1333-1344.
- [75] *Sensitive photothermal deflection technique for measuring absorption in optically thin media.*
C. BOCCARA, D. FOURNIER, W. JACKSON et N. AMER,
Optics Letters, Vol.5 No9, [1980], 377-379.
- [76] *Handbook of thin film technology.*
L. MAISSEL et R. GLANG.
Mc Gray Hill.
- [77] *Thin film phenomena.*
K.L. CHOPRA,
Mc Graw Hill Book Company.
- [78] *Synthesis of silicon nitride and silicon oxide films by ion-assisted deposition.*
R.P. NETTERFIELD, P.J. MARTIN et W.G. SAINTY (Australie),
Applied Optics, Vol.25 No.21 [1986], 3808-3809.
- [79] *Plasma-enhanced growth and composition of silicon oxynitride films.*
C.M.M. DENISSE, K.Z. TROOST, F. HABRAKEN et W.F. VAN DER WEG
(Pays-Bas),
Jl. Appl. Phys., 60(7) [1986], 2536-2542.
- [80] *Silicon nitride and oxynitride films prepared by ion-beam reactive sputtering.*
V.A. BORDOVITSIN (Tomsk URSS),
Thin Solid Films, 105(3) [1983], 197-202.
- [81] *Infrared optical properties of silicon oxynitride films: Experimental and theoretical interpretation.*
T.S. ERIKSSON et C.G. GRANQVIST (Suède),
Jl. Appl. Phys., 60(6) [1986], 2081-2091.
- [82] *Silicon nitride films by voltage reactive ion plating: Optical properties and Composition.*
B.G. BOVARD, J. RAMM, R. HORA et F. HANSELMANN (Etats-Unis),
Applied Optics, Vol.28 No.20 [1989], 4436-4441.
- [83] *Plasma-enhanced deposition of silicon oxynitride films.*
J.E. SCHOENHOLTZ et D.W. HESS (Etats-Unis),
Thin Solid Films, 148(3) [1987], 285-291.

- [84] *Investigation of reactively sputtered silicon nitride films by complementary use of backscattering and nuclear-reaction microanalysis.*
S. RIGO, G. AMSEL et M. CROSET (France),
J. Appl. Phys., vol. 47 N°7, [1976], 2800-2810.
- [85] *Oxynitride layers obtained by anodic oxydation of plasma enhanced chemically vapour deposited Si_3N_4 films.*
I. MONTERO, O. SANCHEZ, J.M. ALBELLA et J.C. PIVIN,
Thin Solid Films, 175 [1989], 49-53.
- [86] *I.R. and electrical properties of thin silicon oxynitride films synthetisized by ion implantation.*
A.D. YADAV et M.C. JOSHI (Inde),
Thin Solid Films, 91 [1982], 45-53.
- [87] *Vibrational spectroscopy of hydrogenated evaporated amorphous silicon nitride.*
N. KNEFLER, B. SCHRODER et J. GEIGER (RFA),
Journal of Non-Crystalline Solids, 58 [1983], 153-163.
- [88] *Characterization of silicon nitride films.*
E.A. TAFT (Etats-Unis),
Jl. Electrochem. Soc., 118(8) [1971], 1341-1346.
- [89] *Deposition and composition of silicon oxynitride films.*
A.E.T. KUIPER, S.W. KOO, F.H.P.M. HABRAKEN et Y.TAMMINGA (Pays-Bas),
Jl. Vac. Sci. Techno., B1(1) [1983], 62-66.
- [90] *Raman and IR absorption spectroscopic studies on α, β and amorphous Si_3N_4 .*
N. WADA, S.A. SOLIN, J. WONG ET S. PROCHAZKA (Etats-Unis),
Jl of Non-Crystalline Solids, 43, [1981], 7-15.
- [91] *Réalisation de couches minces d'oxynitrures de silicium par dépôt chimique sous faible pression. Caractérisation physique et électrique.*
G. PARAT,
Mémoire CNAM.
- [92] *Cours ESO : Théorie des couches minces optiques.*
P. DAVI.
- [93] *Chemical vapor deposition of silicon nitride.*
J.J. GEBHARDT, R.A. TANZILLI et T.A. HARRIS (Etats-Unis),
Jl. Electrochem. Soc., 123(10) [1976], 1578-1582.
- [94] *Elastic properties of silicon oxynitride films determined by picosecond acoustics.*
H.T. GRAHN, H.J. MARIS, J. TAUC et K.S. HATTON (Etats-Unis),
Appl. Phys. Lett., 53(23) [1988], 2281-2283.

- [95] *Formations de dépôts de nitrure de silicium en couche mince obtenus par réaction chimique dans une décharge R.F. basse tension.*
G. TURBAN et Y. CATHERINE (France),
Thin Solid Films, 35 [1976], 179-194.
- [96] *In situ IR observation of photo-chemically deposited silicon nitride thin films.*
T. WADAYAMA, T. HIHARA, A. HATTA et W. SUETAKA (Japon),
Applied Surface Science, 48/49, [1991], 409-413.
- [97] *The structure of plasma-deposited silicon nitride films determined by infrared spectroscopy.*
W.R. KNOLLE et J.W. OSENBACH,
Jl. Appl. Phys., 58(3) [1985], 1248-1254.
- [98] *Band diagram and conductivity of silicon oxynitride films.*
V. GRITSENKO, N. DIKOVSKAJA et P. MOGILNIKOV,
Thin Solid Films, 51, [1978], 353-357.
- [99] *Etude de la pulvérisation ionique assistée par faisceau d'ions d'oxydes de silicium et de tantale. Applications aux multicouches optiques.*
P. LAPRAT,
Thèse, I.P.N. Université Lyon 1, 1991.
- [100] *Surface oxydation of silicon nitride films.*
S.I. RAIDER, R. FLITSCH, J.A. ABOAF et W.A. PLISKIN (Etats-Unis),
Jl. Electrochem. Soc., 123(4) [1976], 560-565.
- [101] *Preparation and properties of pyrolytic silicon nitride.*
V.Y. DOO, D.R. NICKOLS et G.A. SILVEZ,
Jl. Electrochem. soc, Vol 113 N°12, [1966], 1279-1281.
- [102] *Stress in chemical-vapor-deposited SiO₂ and plasma SiN_x films on GaAs and Si.*
C. BLAAUW (Canada),
J. Appl. Phys., 54(9), [1983], 5064-5068.
- [103] *Thermal expansion of sputtered silicon nitride films.*
P.J. BURKHARDT et R.F. MARVEL,
Jl. Electrochem. Soc., 116(6) [1969], 864-866.
- [104] *Controlled index of refraction silicon oxynitride films characterized by variable angle spectroscopic ellipsometry.*
Y.M. XIONG, P.G. SNYDER et J.A. WOOLLAM (USA),
Thin Solid Films, 206, [1991], 248-253.

- [105] *Properties and structure of silicon oxynitride films obtained in a hydrazine plasma.*
G.D. BRAGATISHVILI, R.B. DZHANELIDZE, T.V. ETERASHVILI,
D.A. DZHISHIASHVILI et E.R. KUTELIYA (URSS),
Phys. Status Solidi A, 87(2) [1985], 435-440.
- [106] *Properties of silicon nitride thin films obtained by reactive sputtering.*
W. POSADOWSKI (Pologne),
Thin Solid Films, 69 [1980], 149-155.
- [107] *Thin films optical filters.*
H.A. MACLEOD,
Second edition, Adam Hilger Ltd.
- [108] *Etude expérimentale de la diffusion de la lumière par des surfaces et des empilements multidiélectriques.*
F. FLORY,
Thèse, Université Aix-Marseille, 1978.
- [109] *Optical scattering; Measurement and analysis.*
J.C. STOVER,
Mc Gray Hill, Inc.
- [110] *Developments and trends in sputtering deposition techniques.*
J.J BESSOT,
Thin Solid Films, 32, [1976], 19-25.
- [111] *Gas incorporation into sputtered films.*
H.F. WINTERS et E. KAY,
J. Appl. Phys., Vol. 38 No10, [1987], 3928-3934 .
- [112] *Optical losses in dielectric films.*
H.K. PULKER,
Thin Solid Films, 34, [1976], 343-347.
- [113] *Near infrared rugate filter fabrication by ion beam assisted deposition of $Si_{1-x}N_x$ films.*
E.P. DONOVAN et D. VAN VECHTEN,
Applied Optics, Vol 28 N°14, [1989], 2940-2944.
- [114] *Rugate filters by laser flash evaporation of SiO_xN_y on room temperature polycarbonate.*
C.S. BARTHOLOMEW et H.T. BETZ,
SPIE vol 821, [1987], 198-204.
- [115] *Rugate filter sidelobe suppression using quintic and rugated quintic matching layers.*
W. SOUTHWELL et R. HALL,
Applied Optics, vol. 28 N°14, [1989], 2949-2951.

- [116] *Codeposition of continuous rugate filters.*
W. GUNNING, R. HALL, F. WOODBERRY, W. SOUTHWELL et N. GLUCK,
Applied Optics, Vol. 28 N°14, [1989], 2945-2948.
- [117] *Special aspects of diffusion in thin films.*
R.W. BALLUFFI et J.M. BLAKELY,
Thin Solid Films, 25, [1975], 363-392.
- [118] *Effect of ion assisted deposition on optical scatter and surface microstructure of thin films.*
G. AL-JUMAILY, J.J. MAC NALLY et J.R. MAC NEIL,
J. Vac. Sci. Technol., A3(3), [1985], 651-655.
- [119] *Morphology and light scattering of dielectric multilayer systems.*
K.H. GUENTHER, H. GRUBER et H.K. PULKER,
Thin Solid Films, 34, [1976], 363-367.
- [120] *Détermination des constantes optiques n et k de matériaux faiblement absorbants.*
J. MOUCHART, G. LAGIER et B. POINTU,
Applied Optics, Vol. 24 No 4, [1985], 1808-1814 .
- [121] *Calculs et mesures de diffusion appliqués à l'étude de la rugosité dans les traitements optiques multicouches.*
C. AMRA,
J. Optics, vol. 21 N°3, [1990], 83-98.
- [122] *Surface cleaning in thin film technology.*
D.M. MATTOX,
Thin Solid Films, 53, [1978], 81-96.
- [123] *Optical coating design with reduced electric field intensity.*
J.H. APFEL,
Applied Optics, Vol.28 No 14, [1977], 1880-1884.
- [124] *Scattering loss of an optimum pair high reflectance dielectric mirror.*
S. CHAO, Y. LIN,
Applied Optics, Vol.23 No13, [1990], 1960-1963.
- [125] *Maximum reflectance of multilayer dielectric mirrors in the presence of slight absorption.*
C.K. CARNIGLIA et J.H. APFEL,
Jl. Opt. Soc. Am., Vol.71 No9, [1981], 1115-1123.
- [126] *Theory and application of antiscattering single layers : antiscattering antireflection coatings.*
C. AMRA, G. ALBRAND ET P. ROCHE,
Applied optics, Vol. 25 n°16, [1986], 2695-2702.

- [127] *Characterizations of optical surfaces by measurement of scattering distributions.*
P. ROCHE et E. PELLETIER,
Applied Optics, Vol.29 No13, [1984], 1960-1963.
- [128] *Scattering from multilayer thin films: theory and experiment.*
P. BOUSQUET, F. FLORY et P. ROCHE,
Jl. Opt. Soc. Am., Vol.71 No9, [1981], 651-655.
- [129] *Characterization of semiconductor materials. Principles and methods.*
G.E. McGUIRE,
Noyes publications.

